

表面改質による海水中用摩擦材の開発に関する基礎研究

著者	根田 康弘
学位授与機関	東京海洋大学
学位授与年度	2012
URL	http://id.nii.ac.jp/1342/00000955/

修士学位論文

表面改質による海水中用摩擦材の
開発に関する基礎研究

平成 24 年度

(2013 年 3 月)

東京海洋大学大学院
海洋科学技術研究科
海洋システム工学専攻

根田 康弘

目次

	ページ
第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	1
1.3 本論文の構成	2
第2章 Cr-Mo 鋼に被覆された DLC 膜	3
2.1 試験片	3
2.2 浸漬試験	3
2.3 往復動摩耗試験	4
2.4 フレッチング摩耗試験	6
2.5 考察	7
2.6 まとめ	7
第3章 ステンレス鋼に被覆された DLC 膜	37
3.1 試験片	37
3.2 浸漬試験	37
3.3 フレッチング摩耗試験	37
3.4 考察	39
3.5 まとめ	40
第4章 表面改質された炭素鋼に対する摩擦攪拌	62
4.1 試験片	62
4.2 表面の様子	63
4.3 浸漬試験	64
4.4 往復動摩耗試験	64
4.5 考察	66
4.6 まとめ	67
第5章 結論	103
参考文献	104
謝辞	105
付録	

第 1 章 序論

1.1 研究背景

近年，陸上資源の枯渇が懸念される中，海洋資源が注目されており，その活用は今後ますます発展していくものと考えられる．それに伴い，海洋環境下で用いられる機器の耐久性・信頼性も向上させていく必要がある．このような機器には海水に直接接触した状態でしゅう動する部位もあり，そこで発生する摩擦や摩耗を低減することは機器の耐久性・信頼性を改善するうえで必要不可欠なことである．そのためには，海水中での使用に耐えうる摩擦材の開発が急務であると考えられる．

海水中で用いられる摩擦材には，耐食性，耐摩耗性および低摩擦が要求されるが，現状ではこれらをともに満たす摩擦材はほとんどない．耐食性や低摩擦を有するものとしては，テフロン（PTFE）等の高分子材料がある．しかし，これは強度が比較的低いいため高面圧下での使用が難しい．強度が高いものとしてはステンレス鋼やチタン合金などがあるが，これらは焼き付きが発生しやすいため，しゅう動材としての使用には困難を伴う．

このような点を踏まえ，著者らは海水中で使用可能な摩擦材の開発を目標に基礎研究を行っている．まず著者らが着目したのは，DLC 膜の使用である．DLC 膜は高硬度かつ化学的に安定，相手攻撃性が小さいなどの性質を持ち，工業的にも使用されている硬質薄膜である．しかし DLC はその成膜方法上，表面に小さなピンホールが発生してしまい，このピンホールを通して海水が浸入して下地の金属を腐食させてしまうことで，DLC 膜自体も破損してしまう可能性がある．また，摩擦時に生じるクラックから海水が浸入して，同様の現象が生じる可能性もある．そのため DLC 膜を海水中で使用する際には，下地金属の防食が必要となる¹⁾²⁾．

DLC 膜以外に着目したものとしては，工業的に多用されている金属材料に対する耐食・耐摩耗・低摩擦特性の付与がある．著者らは表面改質処理を施すことで，金属材料に対してこれらの特性を付与することも試みた³⁾．本研究室では，最近摩擦を利用した表面処理技術を開発している．この技術を用いて DLC 膜の長寿命化及び金属材料に対する表面改質処理を行うことで，特別な技術や装置を必要とせず諸特性の改善が可能となることが期待される．

1.2 研究目的

本研究では，海水中で使用可能な摩擦材の開発を行うに当たり，先に述べた二つの方法を考えた．一つは DLC 膜の適用である．DLC 膜には先に述べたように，下地の腐食による DLC 膜の破損の可能性がある．そこで DLC 膜を被覆した試験片の端面に，下地金属よりもイオン化傾向が高い金属を被覆することで，犠牲陽極による下地金属の防食を期待した．もう一つの金属材料に対する耐食・耐摩耗・低摩擦特性の付与に関しては，一般的な工業材料である炭素鋼に

表面改質を施した。これまで、著者らは摩擦を利用して硬質微細粉末を金属表面に被覆する試みを行ってきた。しかし、その処理では、高温を伴わないため、硬質粉末の基材への密着性が十分とは言えない。そこで硬質粉末処理を施した面に、基材に比べて軟質なピンにて高温・高せん断を伴う摩擦撹拌処理を施した。

これらの処理を施した試験片を用いて腐食試験及び摩耗試験を行い、耐食性、耐摩耗性、摩擦特性の評価を行った。

1.3 本論文の構成

本論文は、第 1 章から第 5 章までの 5 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と目的を示す。

第 2 章「Cr-Mo 鋼に被覆された DLC 膜」では、クロムモリブデン鋼に DLC 膜を被覆し、さらに Zn を付与した試験片の、海水中における耐食・耐摩耗性・摩擦特性の評価方法と結果を示す。

第 3 章「ステンレス鋼に被覆された DLC 膜」では、耐食性の高いステンレス鋼に DLC 膜を被覆し、さらに Zn を付与した試験片の、海水中における耐食・耐摩耗性・摩擦特性の評価方法と結果を示す。

第 4 章「表面改質された炭素鋼に対する摩擦撹拌」では、炭素鋼に摩擦改質処理および摩擦撹拌処理を施した試験片の、海水中における耐食・耐摩耗性・摩擦特性の評価方法と結果を示す。

第 5 章「結論」では、本研究における結論を示す。

第 2 章 Cr-Mo 鋼に被覆された DLC 膜

2.1 試験片

DLC 膜を被覆する基材として採用したのは、しゅう動部材としてしばしば用いられているクロムモリブデン鋼(SCM435)である。本来は SCM435 のように耐食性のない材料ではなく、ステンレス鋼のように耐食性のある材料に DLC 膜を被覆して実験を行うべきであるが、本実験では長時間の試験を行わずにカソード防食効果を調べるため、あえて耐食性のない材料を用いた。

SCM435 は直径 10mm の丸軸であり、湿式研磨紙で最大高さ粗さ $R_y=0.3\mu\text{m}$ 以下に仕上げた。そこに UBMS 法(アンバランスドマグネトロンスパッタリング法)で膜厚約 $2\mu\text{m}$ の DLC 膜を施した。その後、海水浸漬試験用として長さ 10mm に、耐摩耗性評価試験用として長さ 25mm に切断し、端面の一方に Zn を被覆した。

図 2-1 に Zn の被覆方法を示す。Zn を付与する試験片の端面に、深さ約 0.2mm の十字溝を付けた後、本研究室で開発した試験装置を用いて、十字溝が埋まるまで Zn を付与した。方法としては、回転する Zn の丸軸に、摩擦面の温度が Zn の軟化温度($100\sim 150^\circ\text{C}$)となるように、荷重 W と試験片回転速度 N および Zn 丸軸回転速度 N_R を設定して約 10 分間押しつけた。この処理により十字溝だけでなく端面全域に Zn が付着する。なお、DLC を被覆した後に Zn を付与したのは、DLC 膜の成膜処理時に Zn がチャンパー内を汚染してしまうことを防ぐためである。また、試験片のもう一方の端面には防腐塗料を塗布した。

2.2 浸漬試験

試験用の試験片は、SCM435 に DLC を被覆したもの(以後、SCM435+DLC と呼ぶ)、SCM435 に DLC を被覆しその端面に先ほどの方法で Zn を付与したもの(以後、SCM435+DLC+Zn と呼ぶ)のほかに、SCM435 の基材(以後、SCM435 基材と呼ぶ)と基材の端面に Zn を付与したもの(以後、SCM435+Zn と呼ぶ)の 4 種類(表 1)を用意した。いずれの試験片も一方の端面には防腐塗料を施した。浸漬試験はアクリル製の箱(大きさ $45\text{mm}\times 58\text{mm}$ 、高さ 18mm)に、箱ごとに試験片を 1 個ずつ防腐塗料の施された面を下にして置き、人工海水を上端面が完全に浸漬するまで注いだ。使用した人工海水は海産微細藻類培養用(成分：表 2)の粉末製品を、蒸留水 1ℓ に 36g を加えて溶液としたものである。

浸漬 5 時間後の各試験片を、図 2-2 および図 2-3 に示す。SCM435 基材は、ほぼ全体が茶褐色の錆でおおわれている。それに対して、SCM435+Zn には錆がほとんど生じておらず、表面には気泡が発生している。この気泡は、カソード防食過程で生じた水素であると考えられる。ただし、SCM435+Zn の人工海水には白みがかかった濁りが見られる。SCM435+DLC は上端面が錆で覆われており、側面にもわずかに錆が付着している。一方、SCM435+DLC+Zn には錆が生じておらず、変化が見られない。これらの結果から、鋼に比べて高いイオン化傾向を持つ Zn を被覆することによって、人工海水中におけるカソード防食効果が発

揮されることがわかる．なお，予備試験として行った非電解質溶液である超純水中の浸漬試験においては Zn による防食効果はほとんどなく，錆の発生が認められたことから，人工海水中において Zn のカソード防食効果が発揮されていることが明らかである．

先にも述べたように，人工海水中での DLC 膜の破壊には DLC 膜の表面に存在するマイクロピットが大きく関係している．マイクロピットの 1 つを計測したものを，図 2-4 に示す．図 2-4 より，マイクロピットの深さは約 $2\mu\text{m}$ であり，DLC 膜の厚さとほぼ同じであることから，マイクロピットは DLC 膜を貫いているものと考えられる．このようなマイクロピットから海水が浸入することで基材が腐食し，その結果 DLC 膜も局所的破壊・剥離が生じてしまう可能性がある．そこで，Zn の被覆によるカソード防食効果がピット内で発揮されているのかどうかを見るために，腐食前後(人工海水中の往復動摩耗試験で 6 時間浸漬した)のマイクロピットの様子を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した．観察結果を，図 2-5 に示す．図より，腐食前のマイクロピット内には，基材の仕上げ傷と考えられる傷が見られる．腐食後のマイクロピットを見てみると，Zn を施していない DLC 膜と施した DLC 膜とを比較すると，マイクロピットの内部の様子が明らかに異なることがわかる．Zn を施していないものには，ピット内部に腐食生成物と考えられる突起物とその付近から発生したと考えられる微小なクラックが見られる．それに対し，Zn を施したほうでは基材の仕上げ傷に加えて，外部からの付着物と考えられる組織が形成されていることがわかる．この組織は，人工海水中に溶けだした Zn^{2+} イオンあるいは Zn^{2+} が $\text{Zn}(\text{OH})_2$ となったものが SCM435 基材の表面に沈積したものと考えられる．実際には，これらのマイクロピットは DLC 膜に散在する程度であり，あらかじめ摩擦面に存在する可能性は高くはないと考えられる．しかし，摩耗試験時に生じるクラックから人工海水が入り込み，基材を腐食させることで DLC 膜の破壊や剥離が発生する可能性がある．そのため，Zn のカソード防食効果が摩耗に対し，どのような影響を及ぼすのかを考えるうえでも，マイクロピット内部の観察などは重要となってくる．

2.3 往復動摩耗試験

人工海水中における Zn を付与した DLC 膜の耐摩耗性が，Zn のない DLC 膜に比べて改善されるのかどうかを調べるために，往復動摩耗試験を行った．往復動摩耗試験装置の概要は，図 2-6 に示すとおりである．試験では，評価する試験片を固定側に，相手材を運動側にそれぞれ取り付けた．固定側はアームの一方に取り付けられており，アームのもう一方にはアームを水平に保つためのバランス用の重りが取り付けられている．またアームはワイヤーによって重錘設置台と繋がっており，設置台に重錘を乗せることで固定側に荷重が加わる．アームの支点からアームとワイヤーの接続部までの距離と固定側の試験片取付け部までの距離との比は，1 : 2 となっている．運動側はロッドによってモータと連結しており，モータの回転運動がロッドによって並進運動に変換されることで往

復運動が行われる。固定側と運動側付近の様子を、図2-7および図2-8に示す。試験片は固定側及び運動側の試験片取付け部に、抑え板によって挟み込まれることで設置される。運動側の試験片取付け部は液槽の中にあり、これによって海水や油の中で試験を行うことが可能となっている。本試験では、試験片を取り付けた後、バランス調節用の重りによって固定側を水平にして、試験片と相手材の接触面に荷重がかからないようにした。この状態で重錘設置台に重錘を乗せることにより荷重を加え、往復動摩耗試験を行った。

評価する試験片は浸漬試験に用いた4種類の試験片である。試験形態は、図2-9に示すような交差円筒方式による点接触形態であり、相手材を駆動側に、試験片を固定側に取り付けた。相手材には、硬度が高く耐食性にも優れているマルテンサイト系ステンレス鋼(SUS440C:HV660)を用いた。試験条件は、荷重4.9N、ストローク2mm、往復速度3Hz一定とし、試験時間は4時間(繰返し数43200回)とした。また、比較のために人工海水中だけでなく、大気中での試験も行った。なお、人工海水中での試験においては、試験片と相手材の接触部を人工海水に完全に浸漬させ、海水による腐食が摩耗に及ぼす影響を顕在化かつ安定化させるために、接触部を2時間浸漬した後に摩耗試験を開始した。摩耗試験中は、常時摩擦係数を計測した。

摩耗試験後、レーザ顕微鏡で摩耗痕の写真を撮影するとともに、触針式粗さ計で摩耗痕中央付近の断面形状を計測した。大気中無潤滑実験で生じた SCM435 基材および SCM435+DLC の摩耗痕の様子および摩耗痕の深さを、図 2-10 に示す。これより、摩耗痕の大きさは DLC 膜をつけていない SCM435 に比べて、DLC 膜をつけた方が 1/2 程度になっている。また、摩耗痕深さはおよそ 1/7 程度になっていることがわかる。このことから、大気中では DLC 膜を施すことによって SCM435 鋼の耐摩耗性は著しく改善されることがわかる。図 2-11 に、大気中無潤滑実験における摩擦係数の挙動を示す。同図より、SCM435 基材に比べて SCM435+DLC の摩擦係数は、初期の段階では小さいが徐々に SCM435 基材の摩擦係数に漸近する挙動をとっている。

図 2-12 に、人工海水中の実験で生じた各試験片の摩耗痕の様子と摩耗痕深さを示す。SCM435 基材と SCM435+DLC の摩耗痕を比べると、大気中無潤滑実験と同様に摩耗痕の大きさ・深さともに SCM435+DLC の方が小さくなっている。また Zn の有無について比較すると、SCM435 基材では Zn を施した摩耗痕の方は施していない摩耗痕に比べて、摩耗痕の大きさと深さが若干小さくなっており、Zn による防食効果が多少発揮しているものと考えられる。DLC を被覆した SCM435 においても、Zn を施した試験片のほうが摩耗痕の大きさ・深さともに Zn のない試験片よりも小さくなっており、防食効果が発揮されているものと考えられる。図 2-13 に、人工海水中の実験における摩擦係数の挙動を示す。図 2-13 より、SCM435 の基材および DLC 膜を被覆した試験片の両方において、Zn の有無による摩擦係数の挙動に差はないことがわかる。

一般的に、摩耗試験の結果にはばらつきが存在する。そこで本実験を行うに

あたって、前もって同じ試験条件での試験を行った。その結果、本実験と比べて摩耗痕の大きさや摩耗痕の深さのデータに逆転はなく、再現性があることを確認している。

以上の結果から、基材の耐食性を改善することは DLC 膜の長寿命化並びに耐摩耗性を改善することが明らかとなった。そこで、SCM435 基材の表面に耐食性を持つ無電解 NiP めっきを施し、その上から DLC 膜を施した試験片を用いて同一の条件で人工海水中摩耗試験を行った。なお、NiP めっきの膜厚は約 14 μ m である。図 2-14 に、摩耗痕の様子と摩耗痕深さを示す。図 2-14 と図 2-12 の結果を比べると、SCM435 基材に NiP めっきを施すことにより試験片の損傷は著しく軽減されることがわかる。図 2-15 に、NiP めっきを施した試験片と DLC のみを被覆した試験片の摩擦係数の比較を示す。図 2-15 より、NiP めっきの上に DLC 膜を施した試験片の摩擦係数は、DLC 膜のみの試験片の摩擦係数に比べて低い値をとっており、また比較的安定していることがわかる。これらの結果より、NiP めっき処理を施すことで基材の腐食を防ぎ、DLC 膜の密着性を向上させて耐摩耗性を上げる効果を持つとともに、DLC 膜の摩滅後も優れたトライボロジー特性を示すことがわかる。

2.4 フレッチング摩耗試験

Zn を被覆した DLC 膜の耐摩耗性が、人工海水中においてどのような影響を及ぼすのかを調べるために、往復動摩耗試験に加えてフレッチング摩耗試験も行った。フレッチング摩耗試験装置の概要は、図 2-16 に示すとおりである。フレッチング摩耗試験装置の原理は先に述べた往復動摩耗試験装置と同様、モータの回転運動をロッドによって往復直線運動に変換するものである。ロッドは一端を固定されたバーに直角に連結されており、ロッドの直線運動によってバーが変形することでバーに固定されている運動側の試験片取付け部が往復運動する。フレッチング摩耗試験においても運動側には相手材を取り付け、評価する試験片は固定側に取り付けた。図 2-17 に、固定側と運動側付近の様子を示す。固定側はアームに取り付けられており、アームの一方にはアームを水平に保つためのバランス用の重りが取り付けられている。アームのもう一方の先端には重錘設置台と振幅を計るためのセンサー(振幅センサー)が取り付けられている。アームの支点から重錘設置台までの距離と固定側の試験片取付け部までの距離との比は、2:1 となっている。アームには抵抗線ひずみゲージが取り付けられており、これによって摩擦係数を測定した。運動側の試験片取付け部は液槽の中に固定されており、海水や潤滑油の中での試験が可能となっている。液槽の前面には金属板が取り付けられており、これに振幅センサーが反応することで振幅を測定することができる。

試験片および相手材とその組み合わせは往復動摩耗試験と同じであり、試験形態も同じく交差円筒方式による点接触形態である。荷重は 9.8N、ストローク 100 μ m とし、振動数と繰返し数は往復動試験と同様に、それぞれ 3Hz および

43200 回とした。

大気中無潤滑におけるフレッチング摩耗試験で生じた各試験片の摩耗痕の様子と摩耗痕深さを図 2-18 に、摩擦係数の挙動を図 2-19 に示す。フレッチング摩耗試験においても、SCM435+DLC の方が摩耗痕が小さくなり、摩擦係数は全体的に小さくなった。SCM435+DLC の摩擦係数は、開始後すぐに上昇し 0.4 近くになった後、繰返し数 10000 回程度で非常に大きくなり 13000 程度でまた 0.4 近くまで戻っている。この理由としては、10000 回ほどで DLC 膜が剥離し、剥離した DLC が摩擦面内で摩耗されるいわゆるアブレシブ摩耗が発生したものと考えられる。その後 DLC が摩擦面内から取り除かれたために、摩擦係数が元に戻ったものと考えられる。SCM435+DLC の摩耗痕の断面形状において、摩耗痕の中央部が非常に深くなっているが、これも剥離した DLC 膜によるアブレシブ摩耗の結果であると考えられる。図 2-20 に、人工海水中の実験で生じた各試験片の摩耗痕の様子と摩耗痕深さを示す。摩耗痕の図より、SCM435 基材と SCM435+DLC を比較すると、SCM435+DLC の摩耗痕の方が小さいことから、人工海水中においても DLC 膜による耐摩耗性の改善効果があることがわかる。さらに、摩耗痕写真や断面形状から、SCM435+DLC では DLC 膜が完全にはがれていることに対して、SCM435+DLC+Zn では DLC 膜の損傷が極めて軽微なことがわかる。このことから、フレッチング摩耗試験においては DLC 膜の耐摩耗性は Zn によって著しく改善されることがわかる。図 2-21 に、摩擦係数の経時変化を示す。摩擦係数を見てみると、SCM435 基材では Zn の有無による摩擦係数の差はないが、DLC 膜を被覆した試験片では Zn のついている試験片の摩擦係数のほうが小さく、また安定していることがわかる。

2.5 考察

以上の結果より、基材を防食することで DLC 膜の長寿命化が可能であることが明らかとなった。この理由としては、Zn によるカソード防食効果によって、DLC 膜を被覆した基材が防食されたことが考えられる。基材が防食されることで、基材と DLC 膜の密着性が弱まることなく、DLC 膜の剥離が抑制されたため長寿命化につながったものと考えられる。基材が腐食しないことが DLC 膜の長寿命化につながることは、NiP めっきを施した試験片で確認済みである。往復動摩耗試験で生じた摩耗痕よりもフレッチング摩耗試験で生じた摩耗痕の方が、特に DLC 膜と Zn を施した試験片において軽微となったが、これはフレッチング摩耗試験の方が総しゅう動距離が少ないためであると考えられる。また、後で詳しく述べるが、人工海水中に溶解出した Zn^{2+} が $\text{Zn}(\text{OH})_2$ となって DLC 膜の表面に付着し、これが潤滑作用を発揮した可能性も考えられる。

2.6 まとめ

クロムモリブデン鋼(SCM435)に DLC 膜を被覆し、カソード防食効果を期待して Zn を摩擦により施した試験片を用いて、Zn の有無に注目して人工海水中で

耐食性と耐摩耗性の評価を行った．その結果から，以下のようなことが明らかとなった．

- 1) 基材を防食することで，人工海水中における DLC 膜の剥離は抑制され，DLC 膜の長寿命化が可能となる．
- 2) Zn を試験片の端面に施すことでカソード防食効果が発揮され，基材の防食が可能となる．またこれによって，DLC 膜に存在するマイクロピット部の腐食も防止される．
- 3) Zn による DLC 膜の耐摩耗性向上の効果は，往復動試験よりもフレッチング試験の方が顕著である．

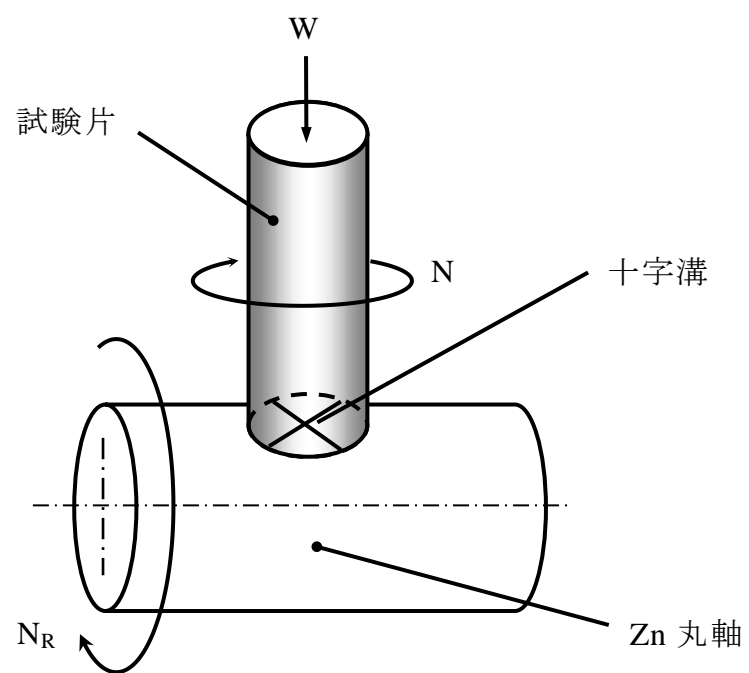
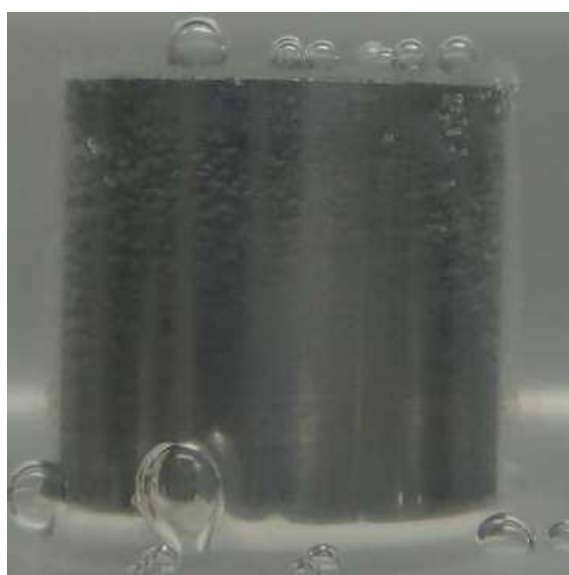
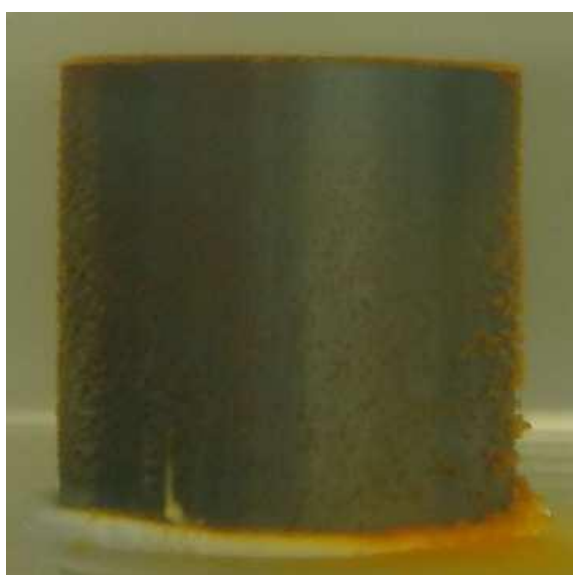
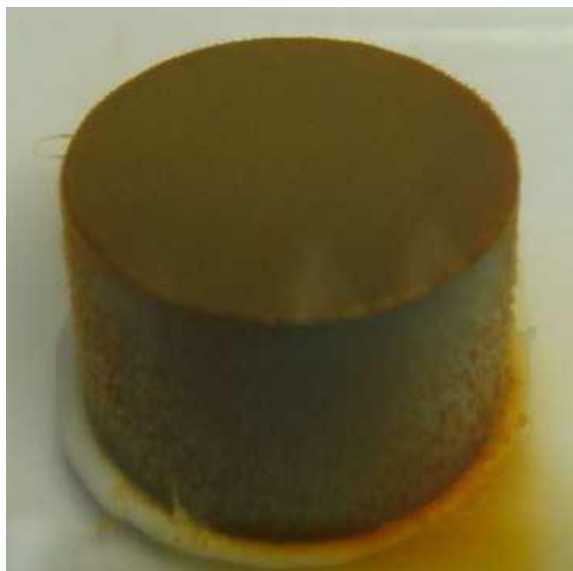


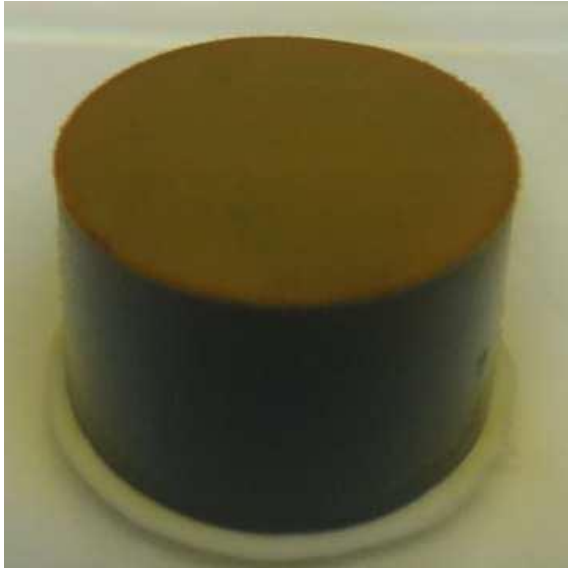
図 2-1 試験片端面への Zn 被覆方法



(a) SCM435 基材

(b) SCM435+Zn

図 2-2 SCM435 基材の浸漬試験結果 (浸漬 5 時間)



(a) SCM435+DLC

(b) SCM435+DLC+Zn

図 2-3 SCM435+DLC の浸漬試験結果 (浸漬 5 時間)

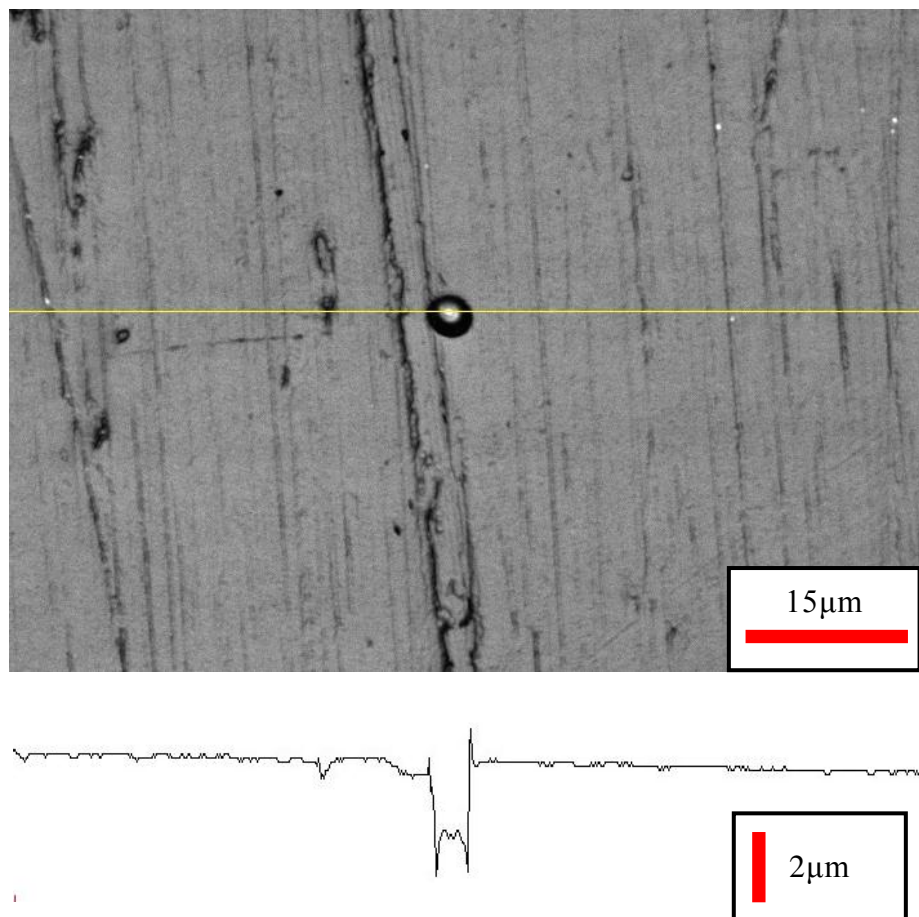


図 2-4 DLC 膜のマイクロピット

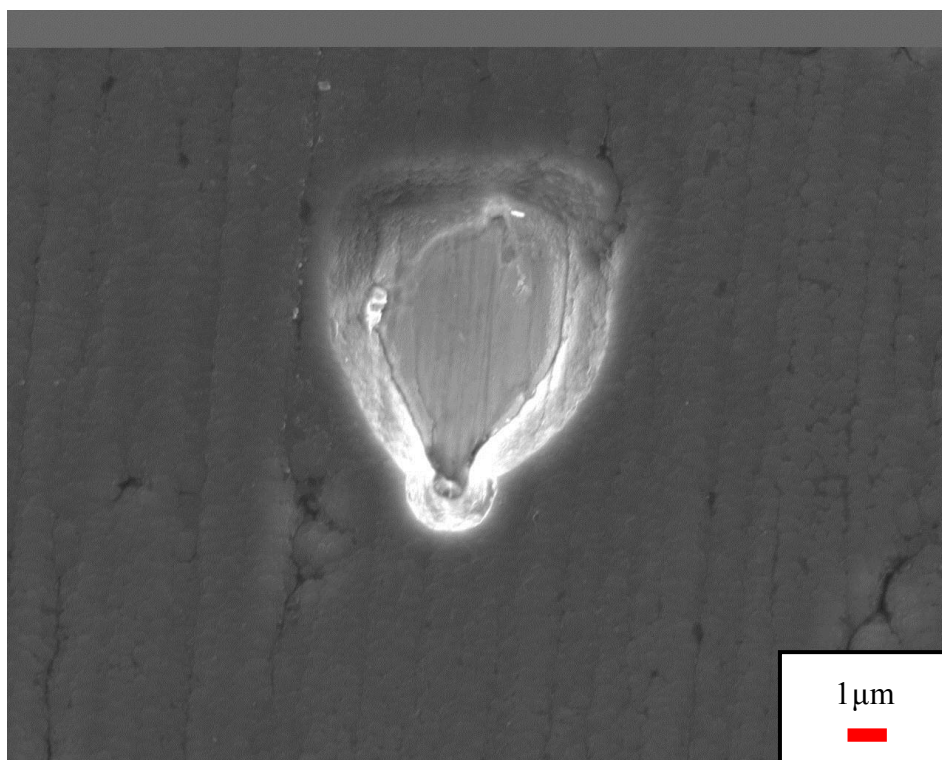


図 2-5(a) SCM435+DLC 上のマイクロピット内部の様子
(大気中試験後)

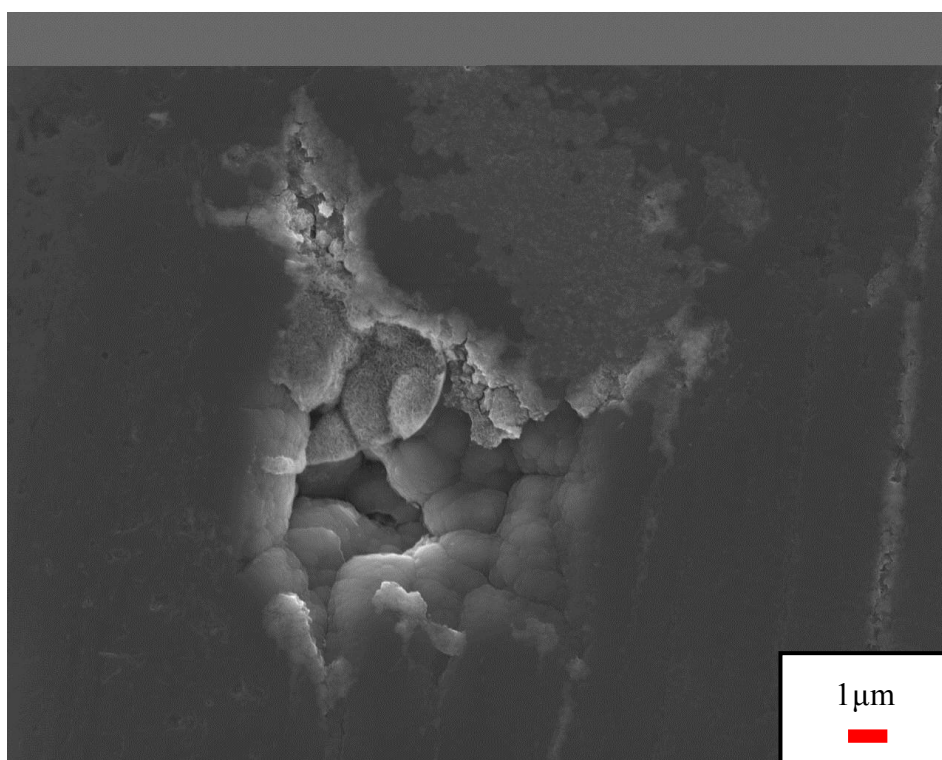


図 2-5(b) SCM435+DLC 上のマイクロピット内部の様子
(人工海水中試験後)

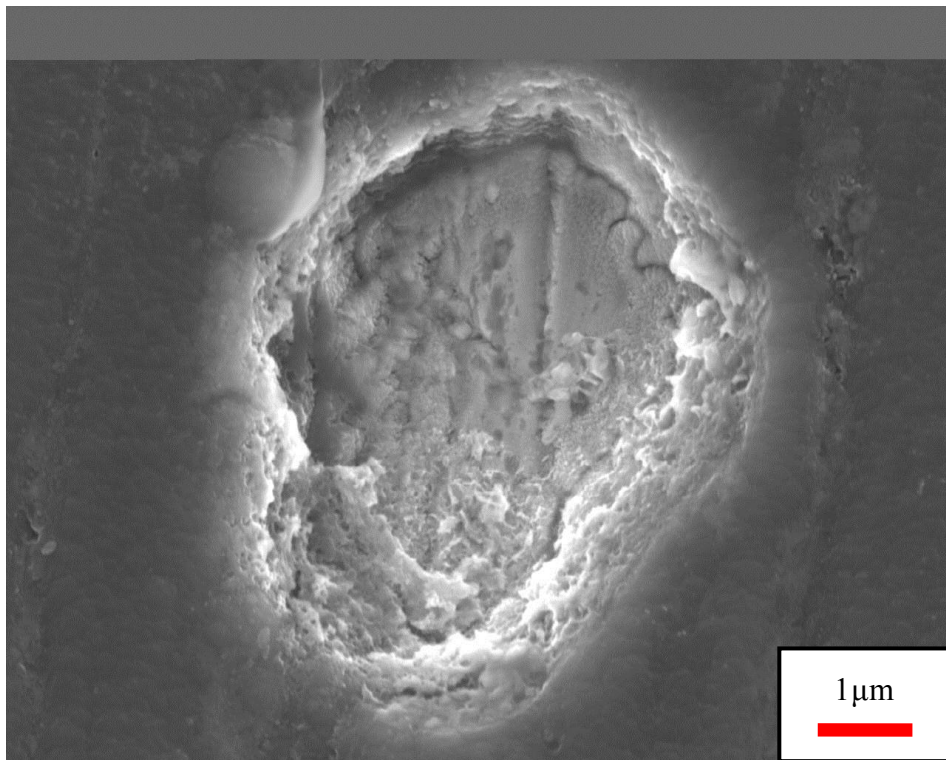


図 2-5(c) SCM435+DLC+Zn 上のマイクロピット内部の様子
(人工海水中試験後)

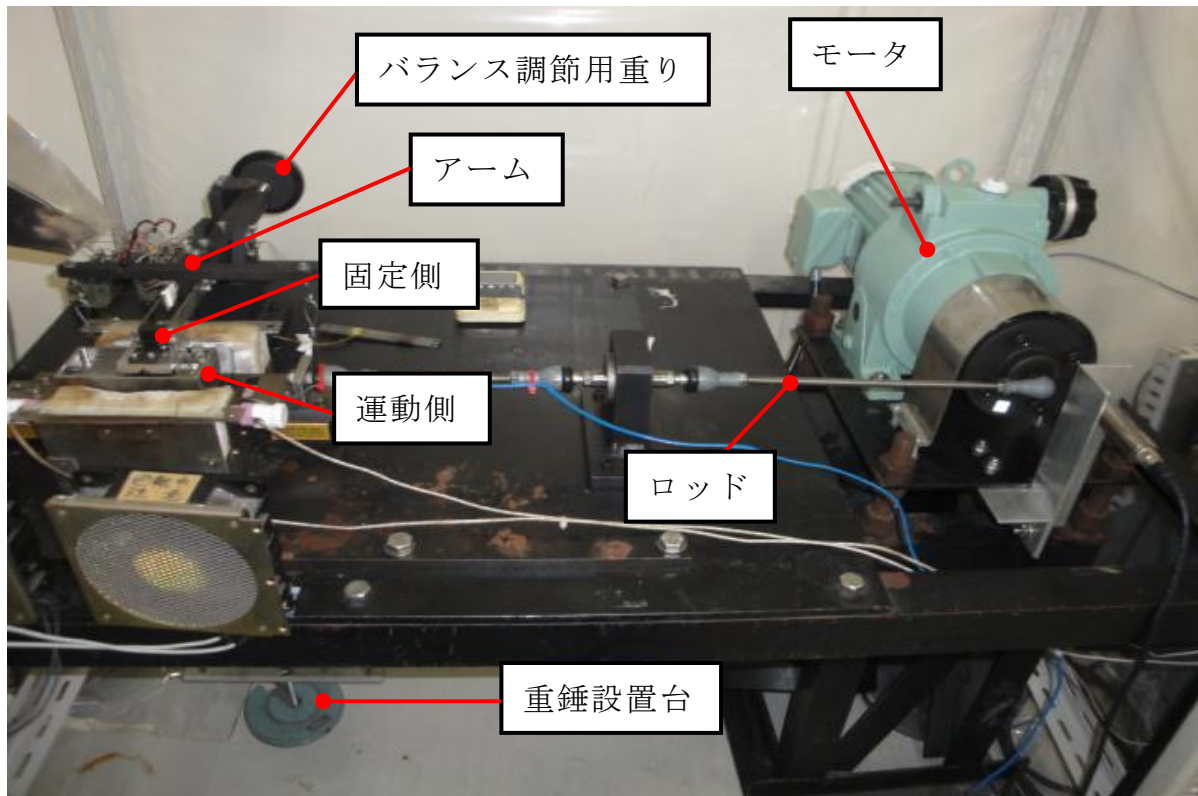


図 2-6 往復動摩擦試験装置の全体図

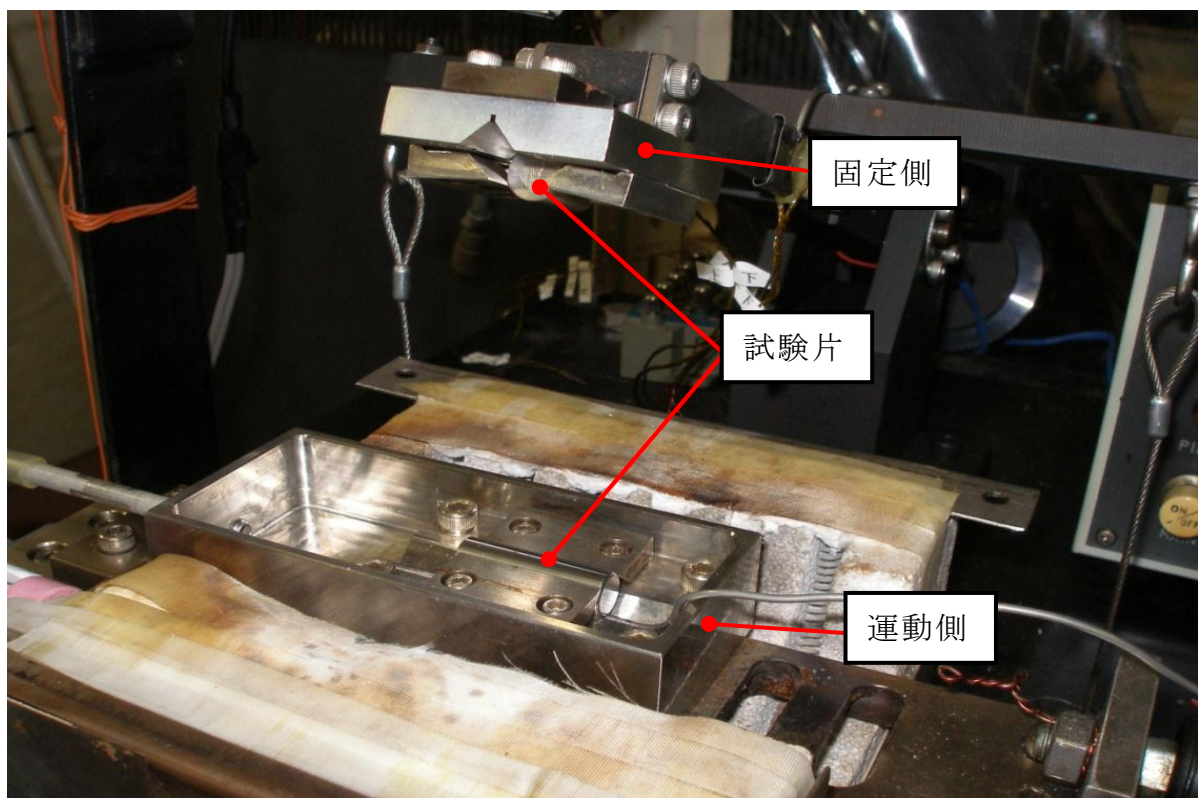


図 2-7 往復動摩擦試験装置の拡大図 1

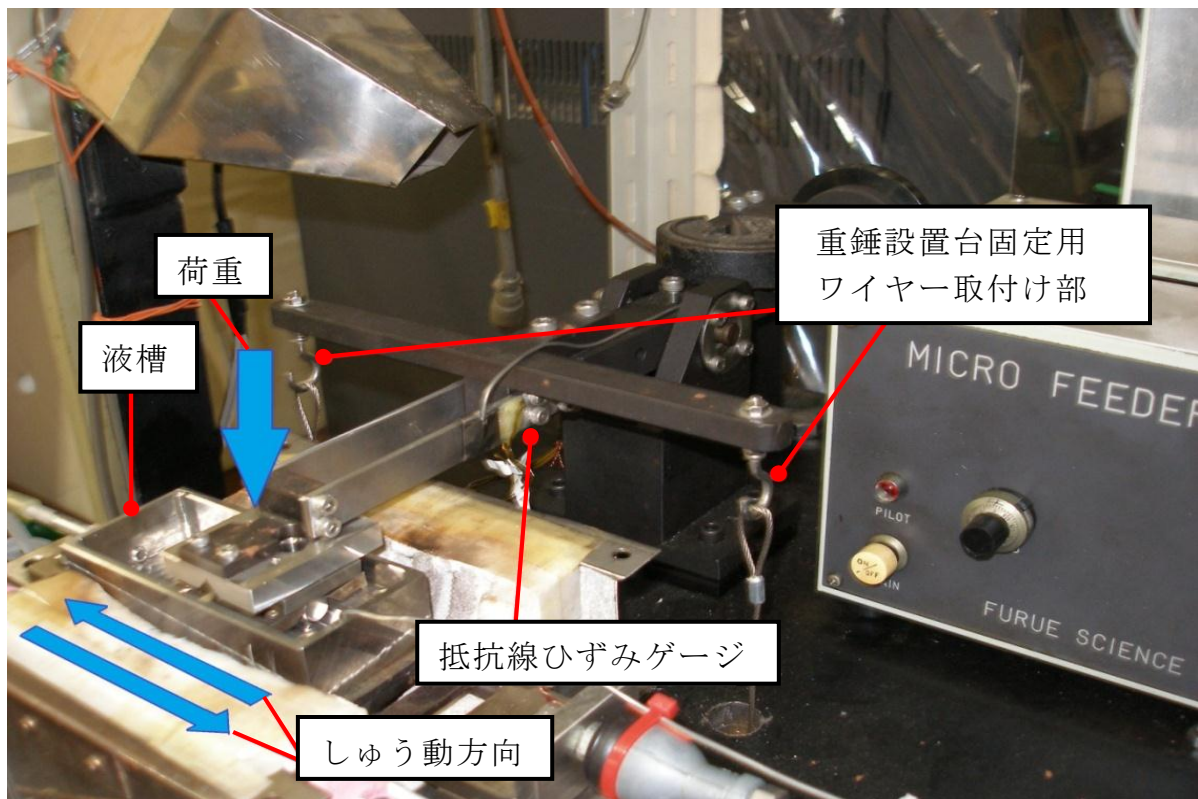


図 2-8 往復動摩耗試験装置の拡大図 2

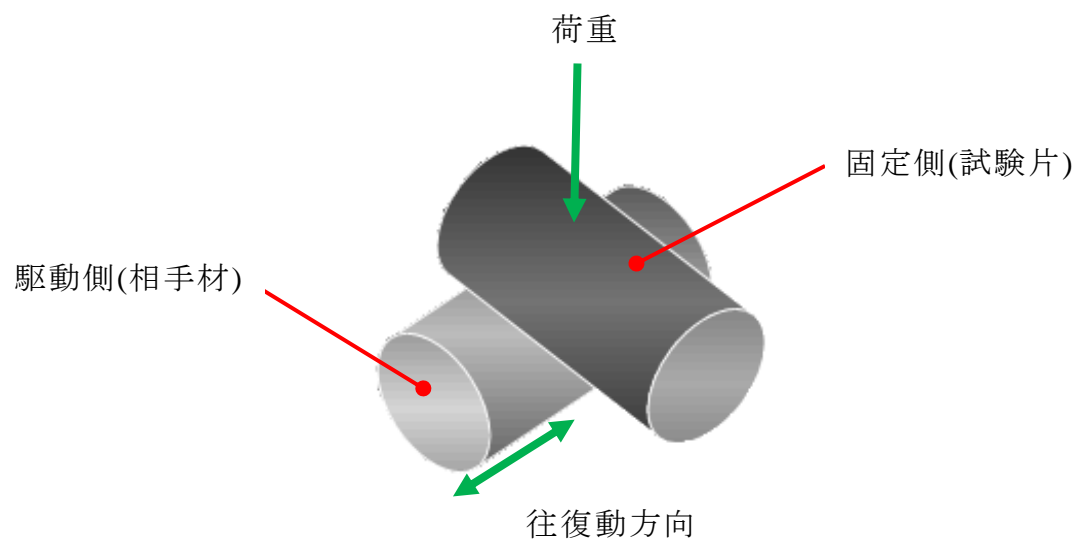


図 2-9 往復動試験の形態

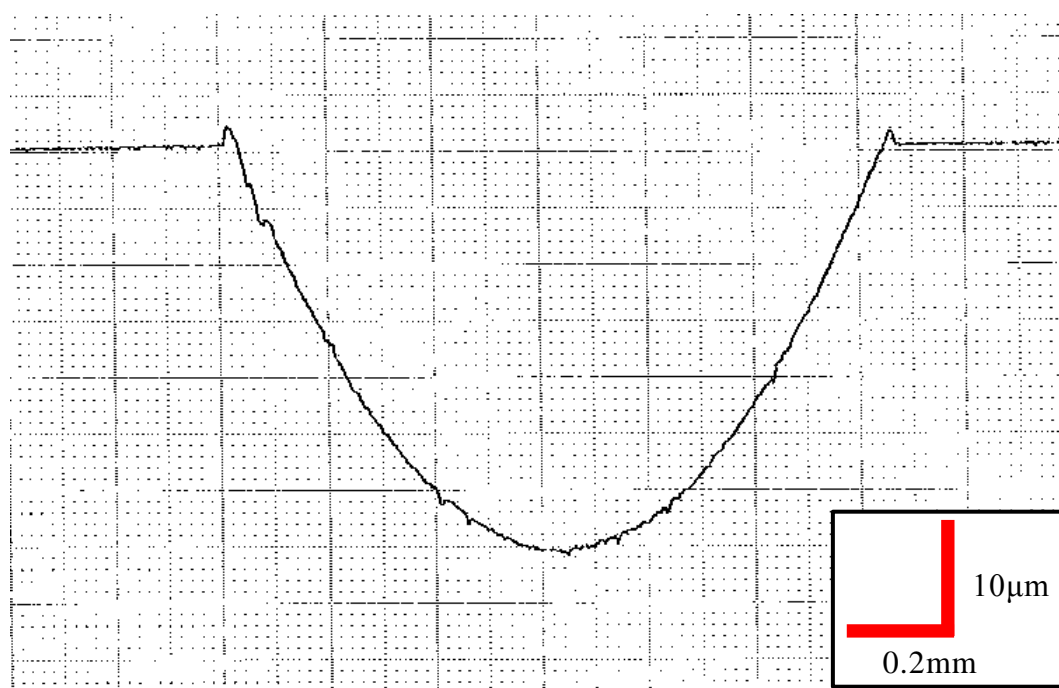
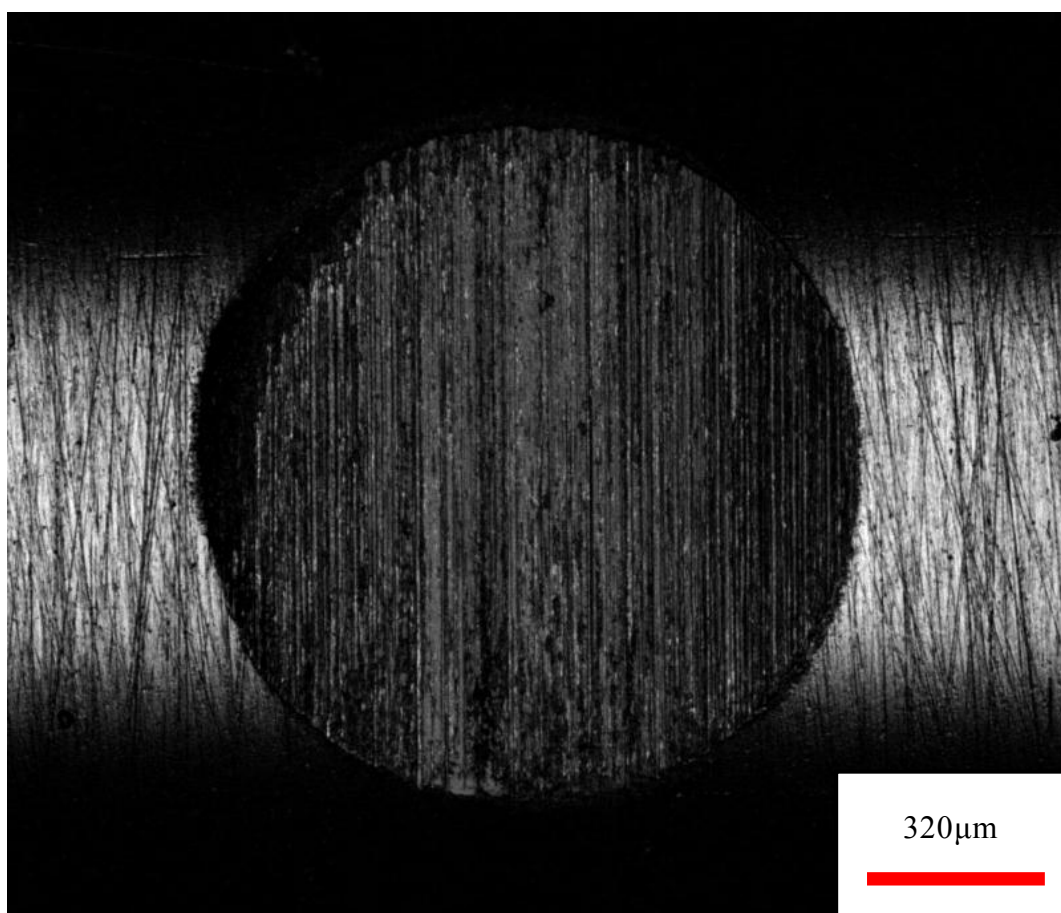


図 2-10(a) SCM435 基材の摩耗痕(大気中無潤滑往復動試験)

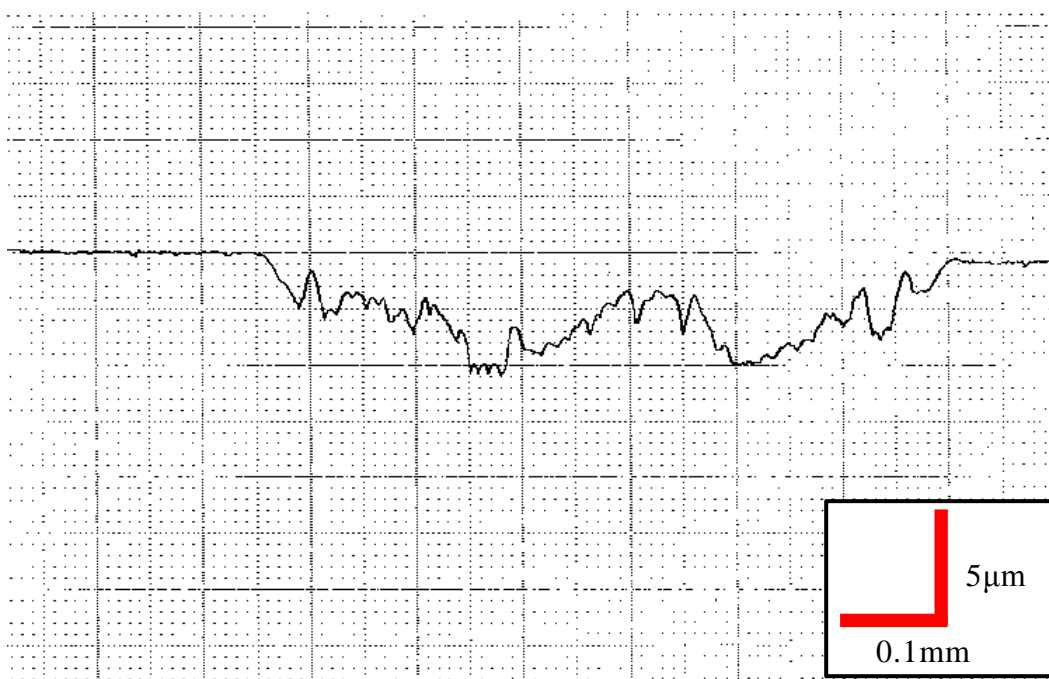
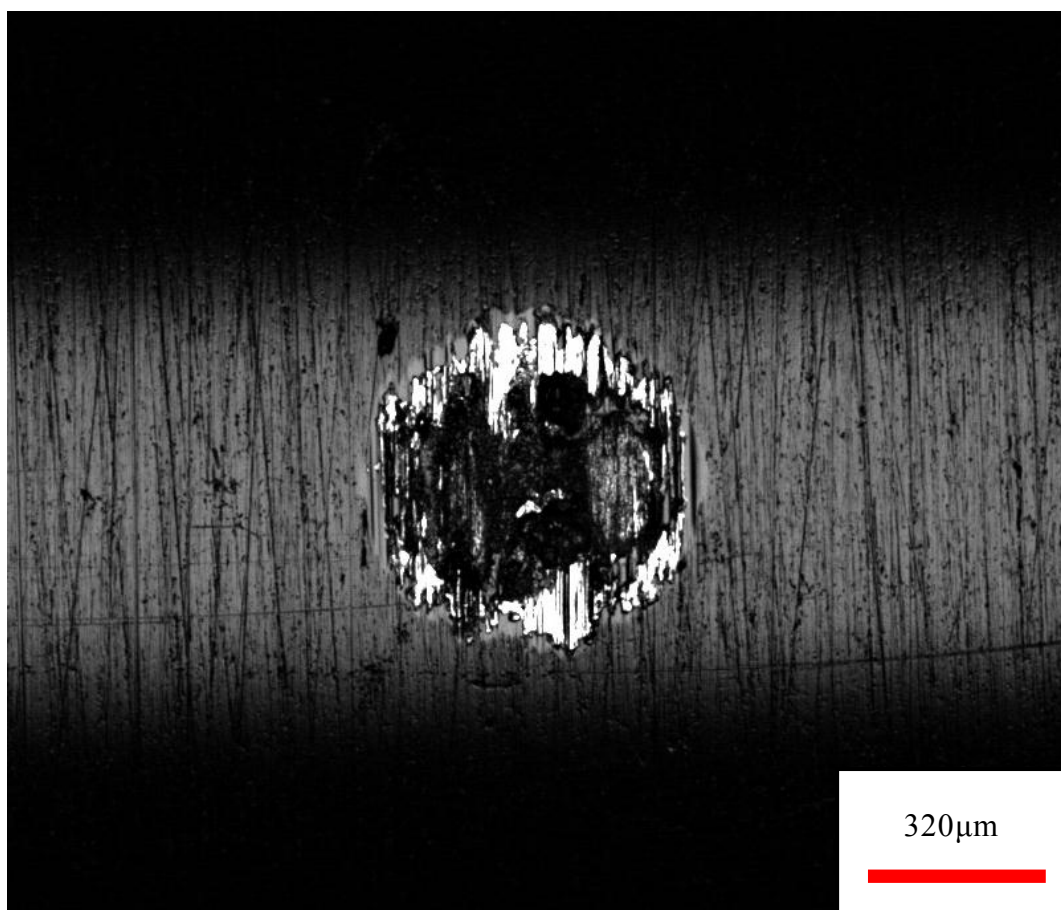


図 2-10(b) SCM435+DLC の摩耗痕(大気中無潤滑往復動試験)

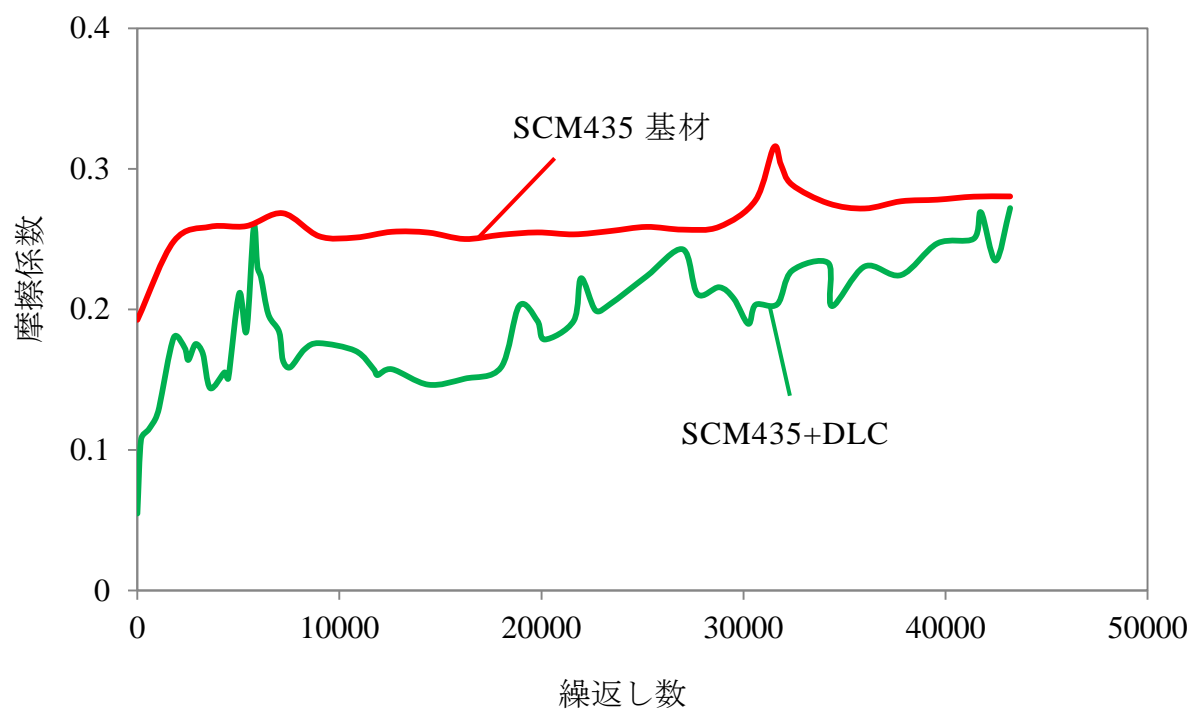


図 2-11 大気中無潤滑往復動試験における摩擦係数

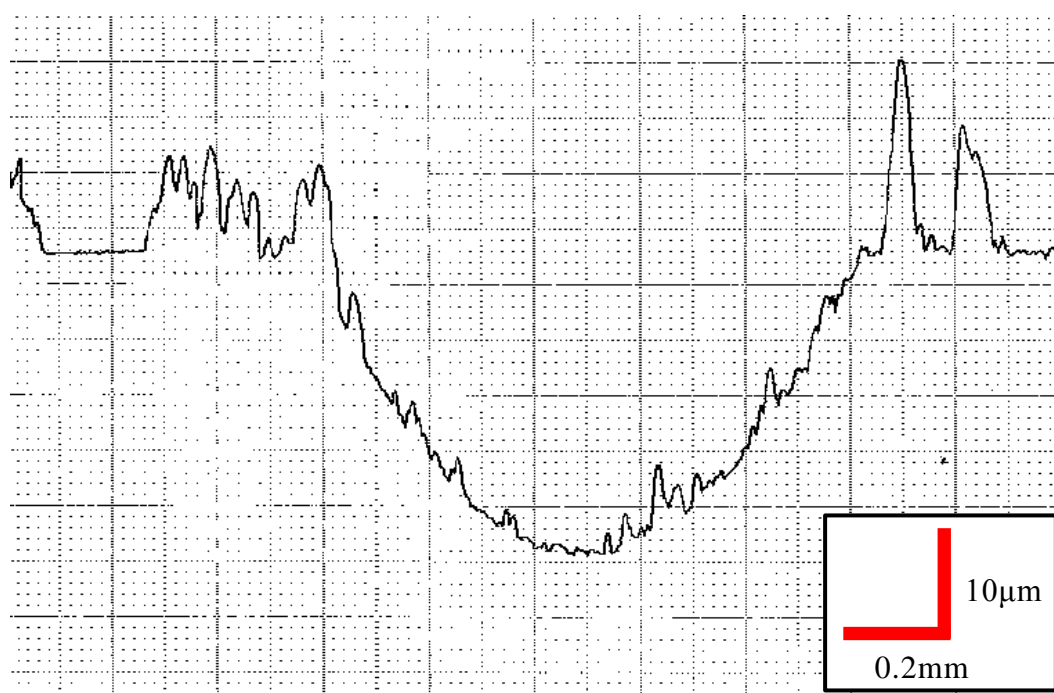
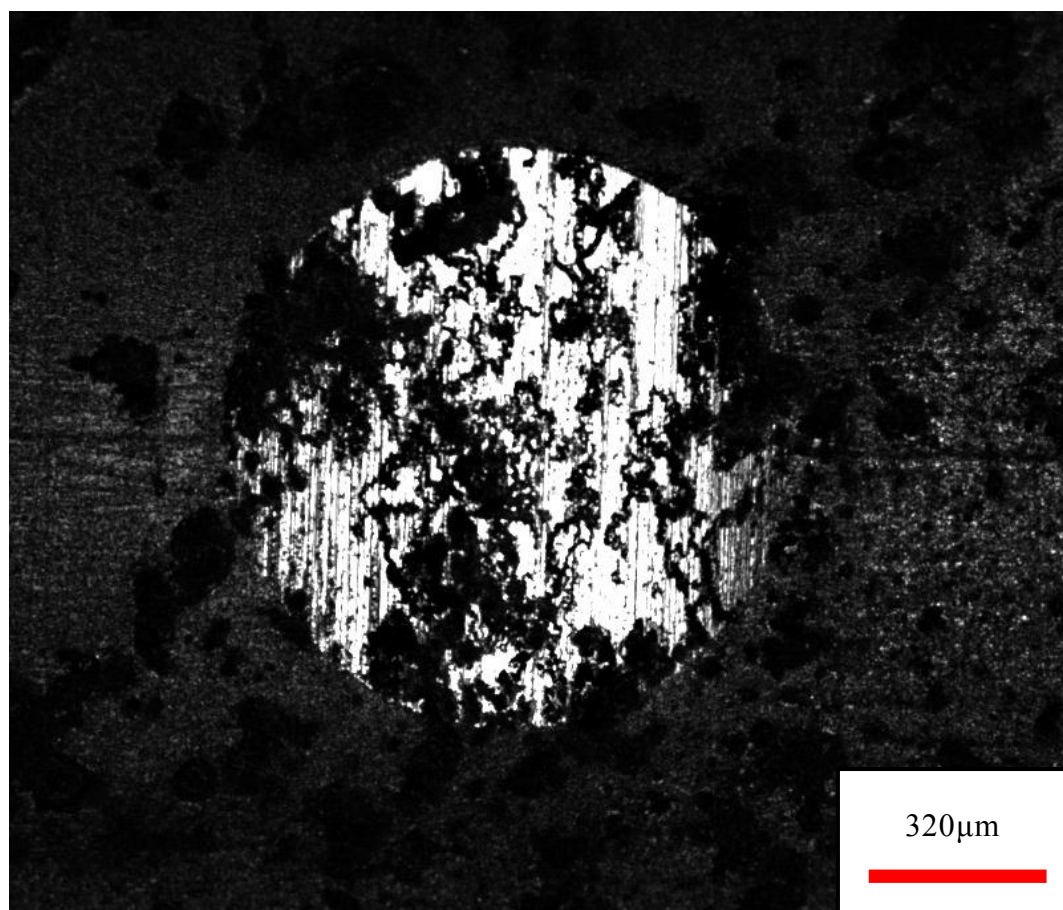


図 2-12(a) SCM435 基材の摩耗痕(人工海水中往復動試験)

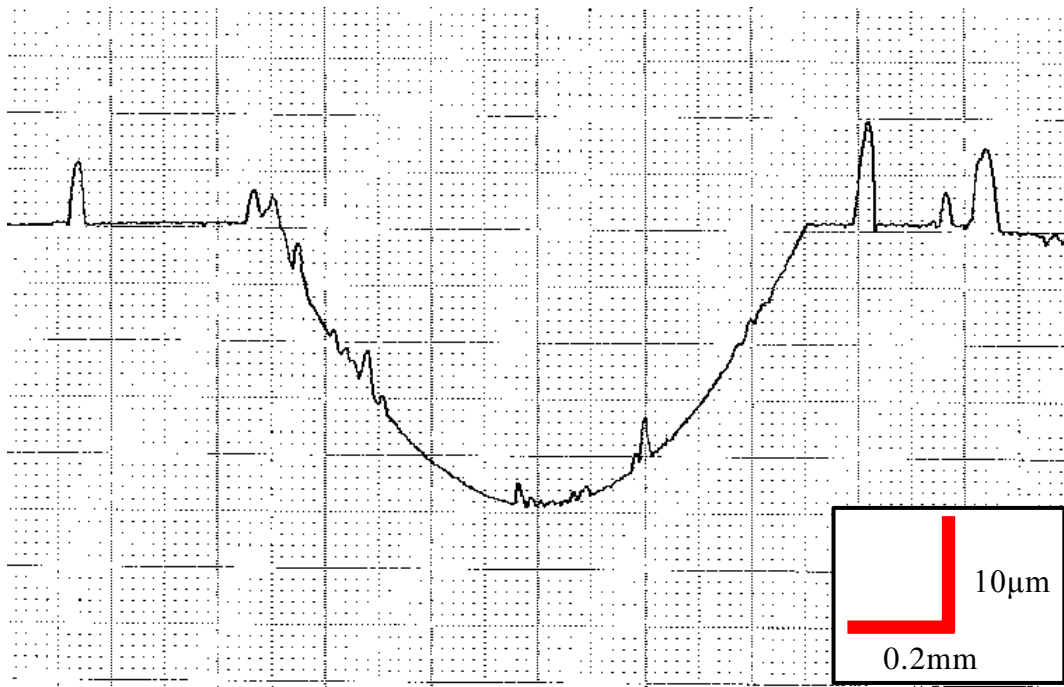
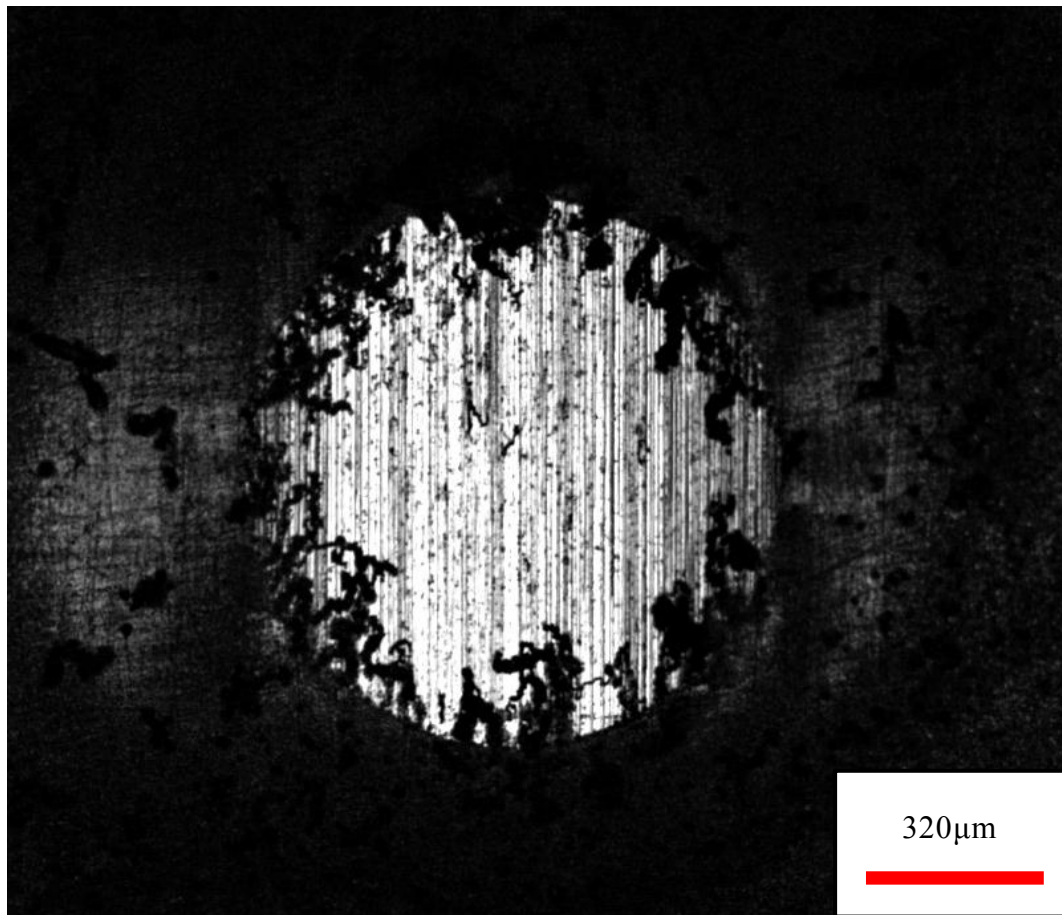


図 2-12(b) SCM435+Zn の摩耗痕(人工海水中往復動試験)

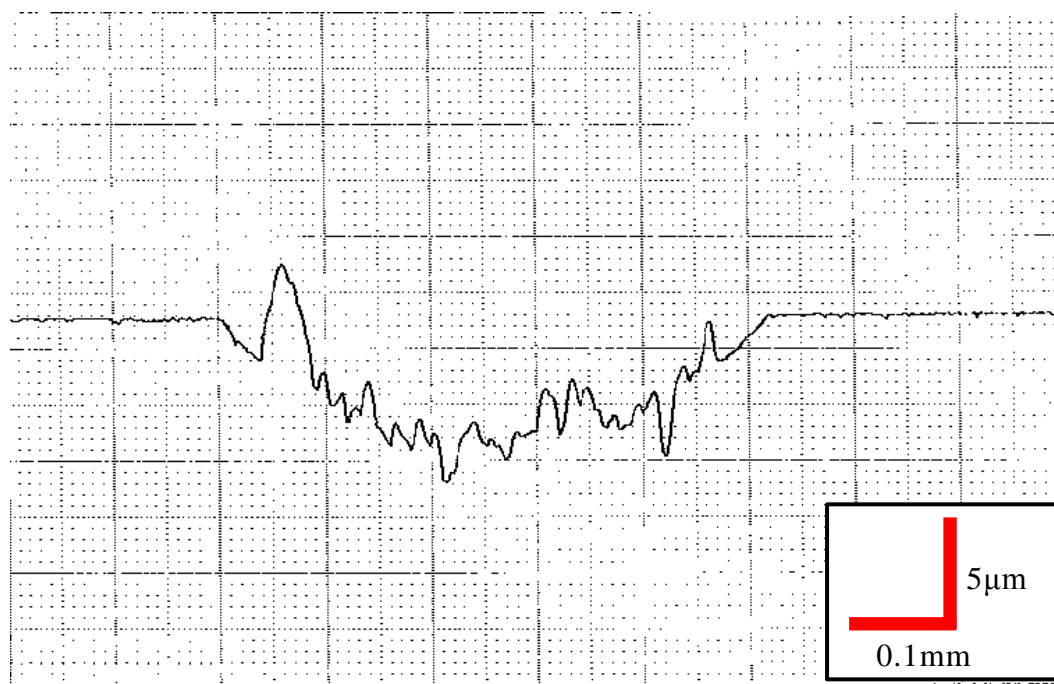
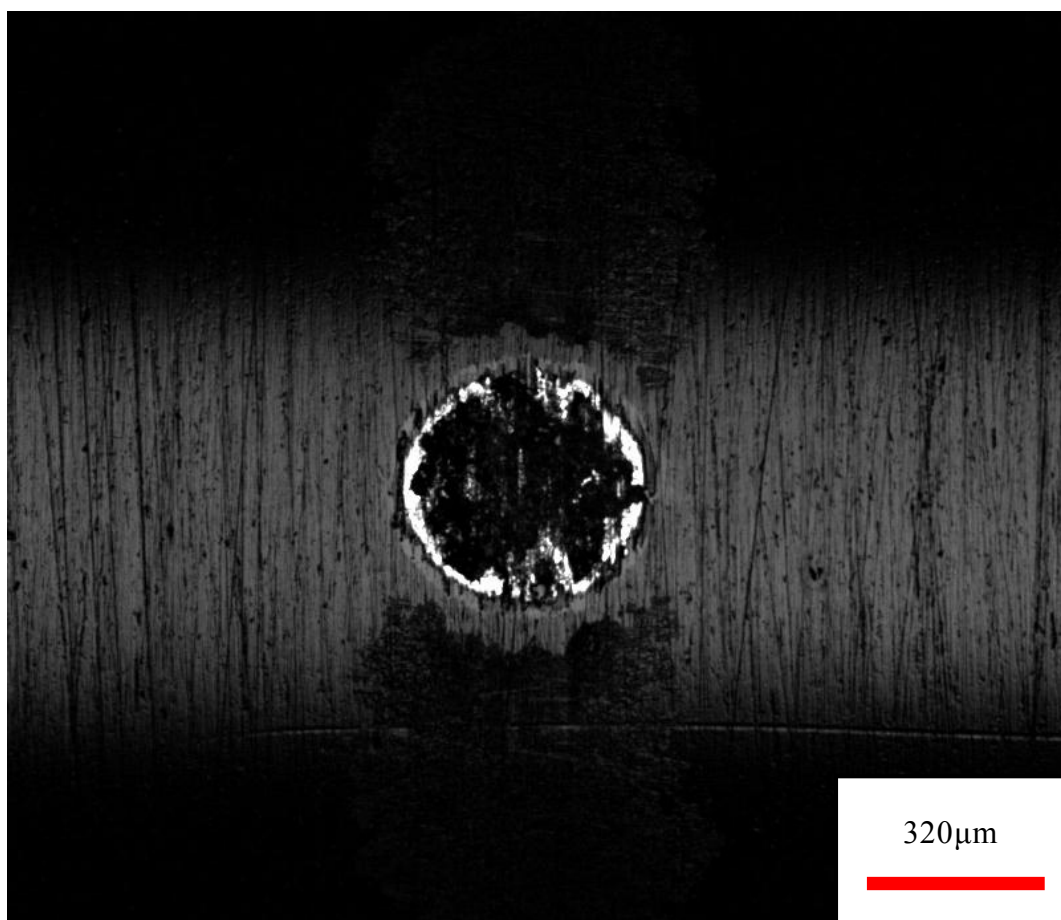


図 2-12(c) SCM435+DLC の摩耗痕(人工海水中往復動試験)

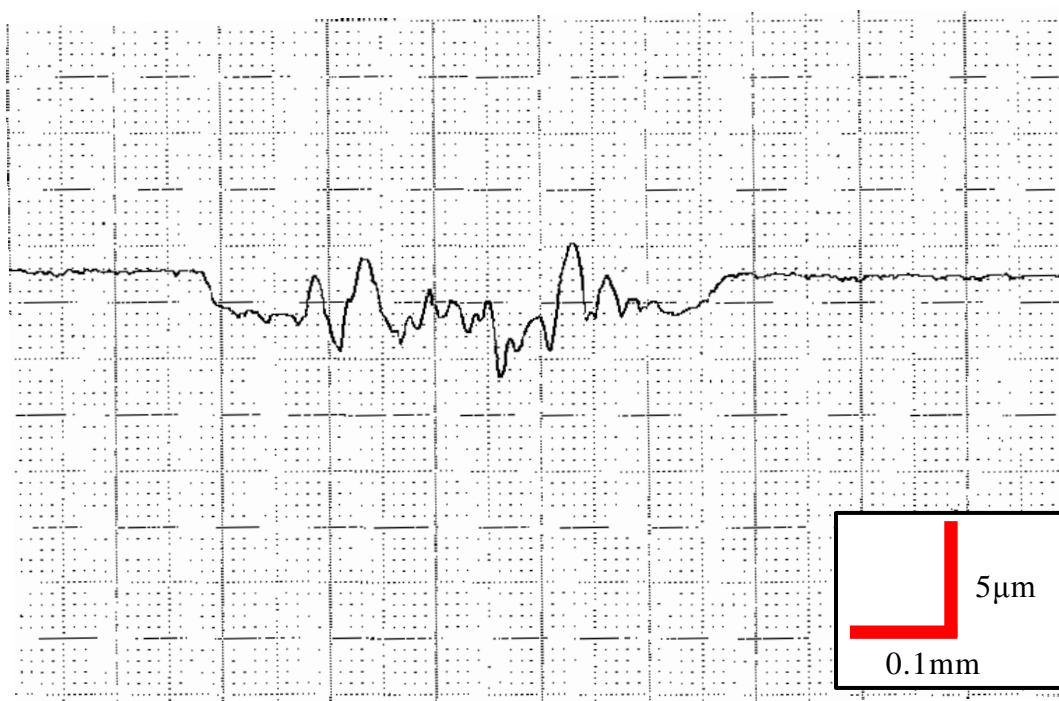
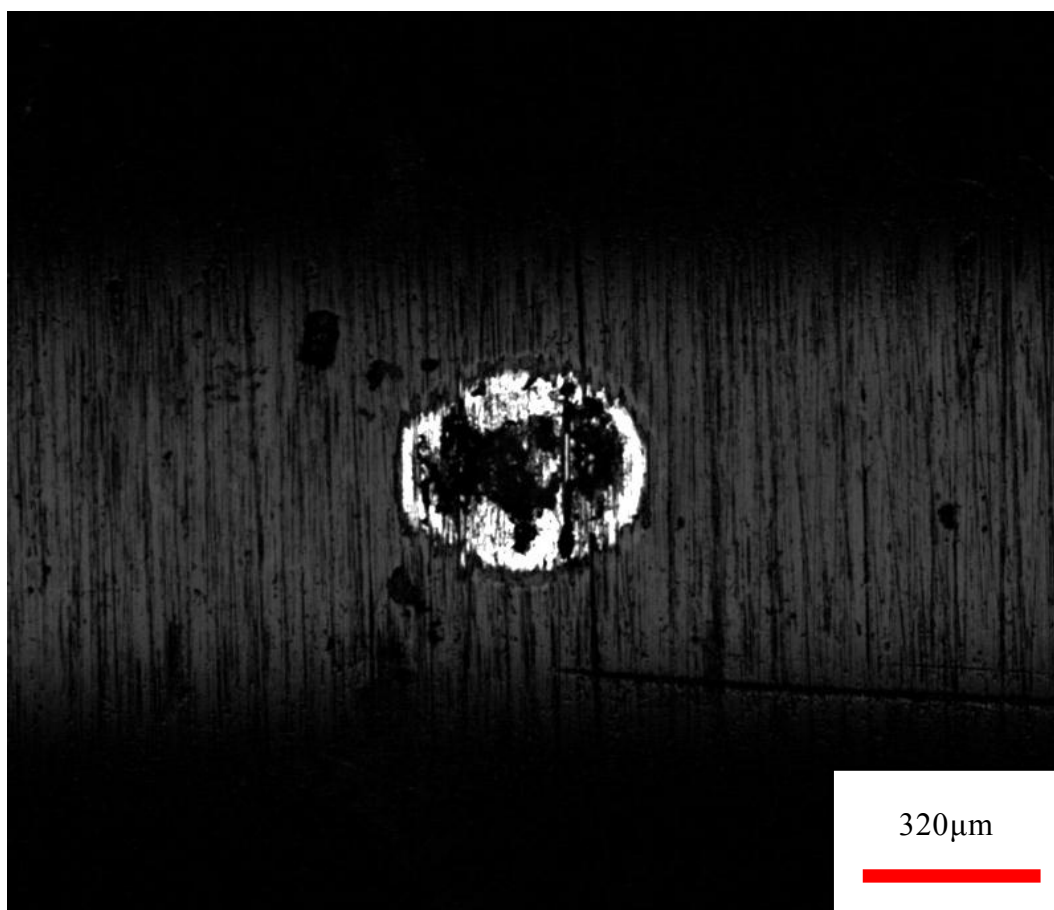
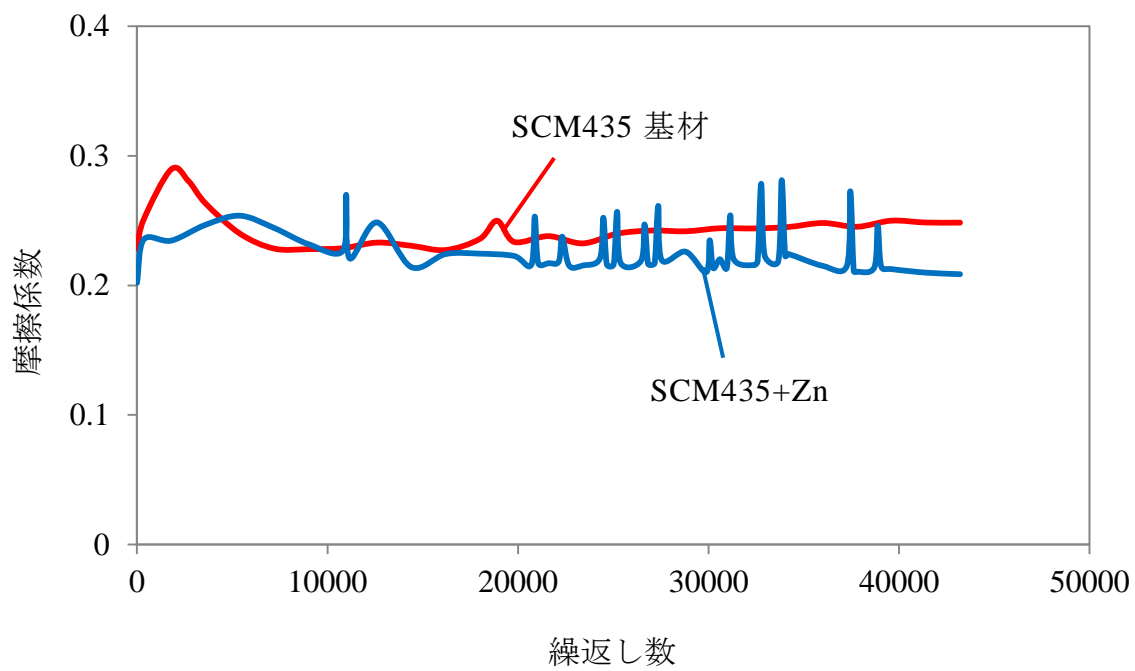
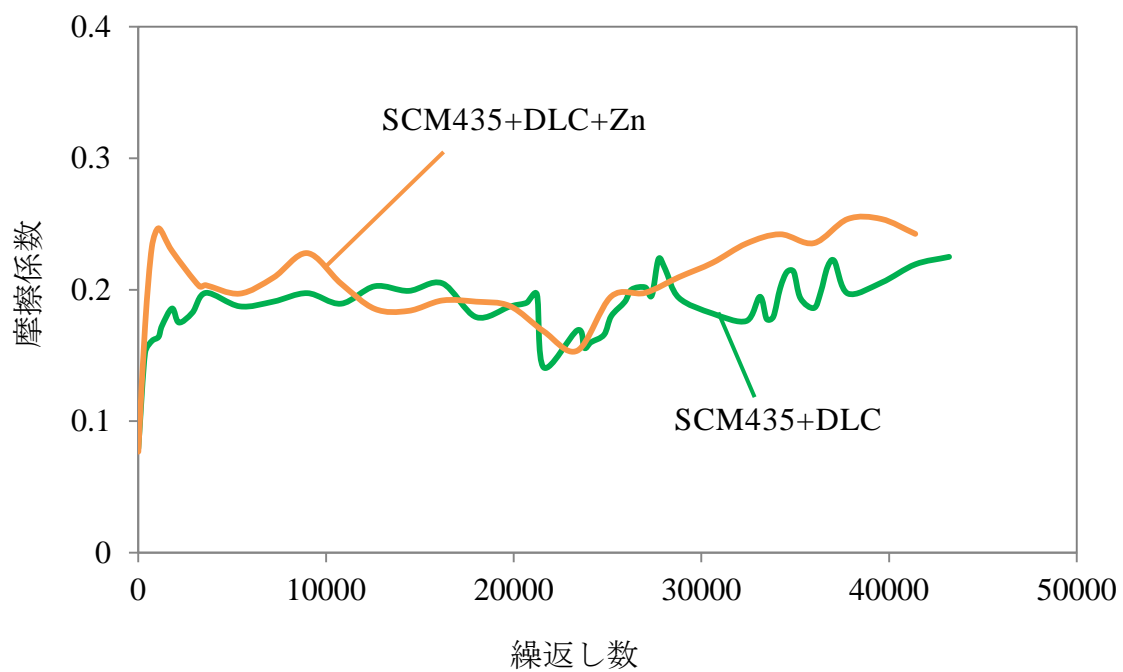


図 2-12(d) SCM435+DLC+Zn の摩耗痕(人工海水中往復動試験)



(a) SCM435 基材



(b) SCM435+DLC

図 2-13 人工海水中往復動試験における摩擦係数

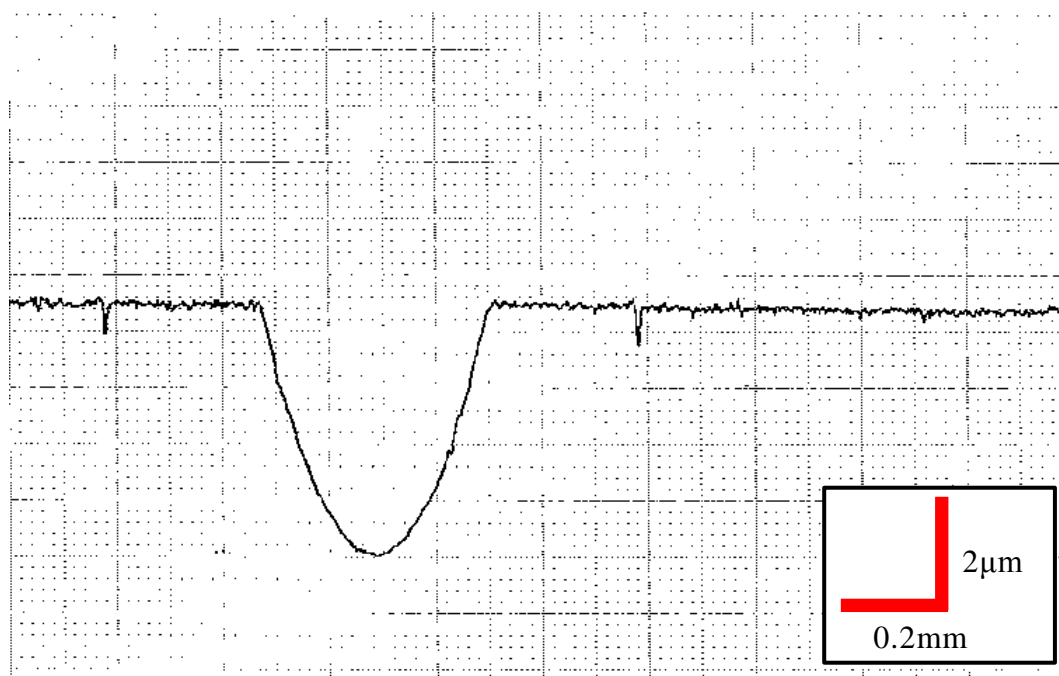
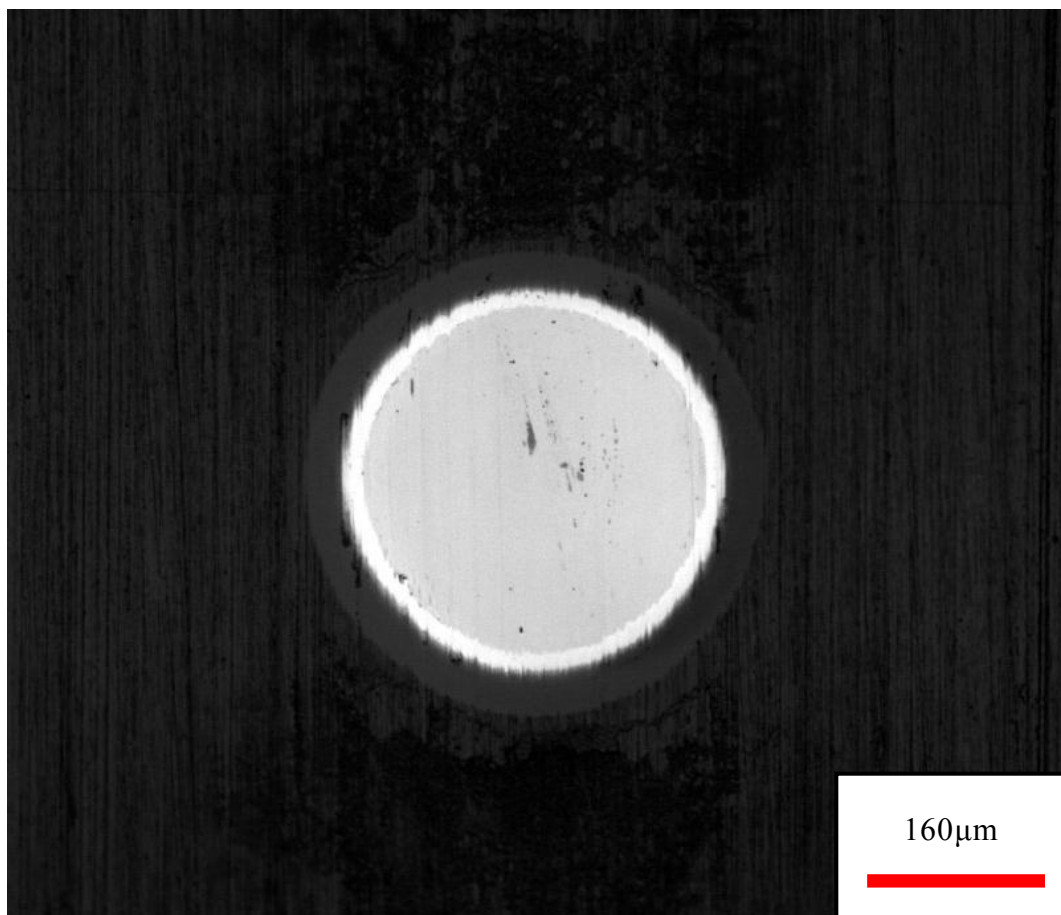


図 2-14 無電解 NiP めっき上の DLC 膜に生じた摩耗痕
(人工海水中往復動試験)

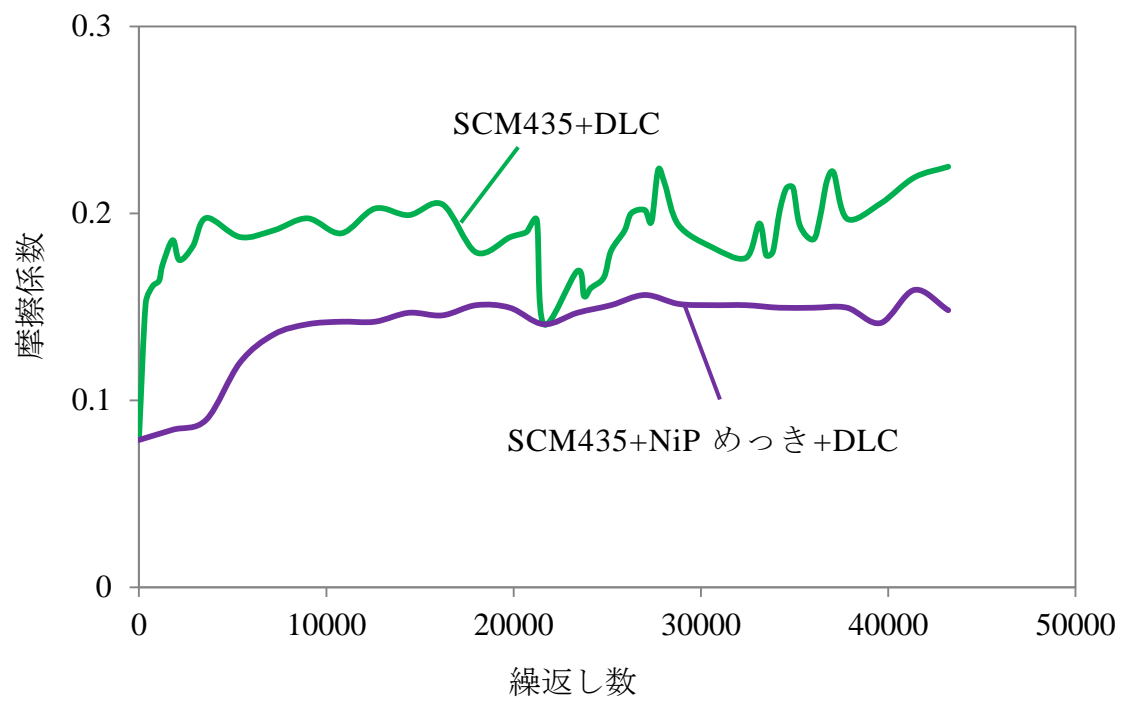


図 2-15 人工海水中往復動試験における
無電解 NiP めっき上 DLC 膜の摩擦係数

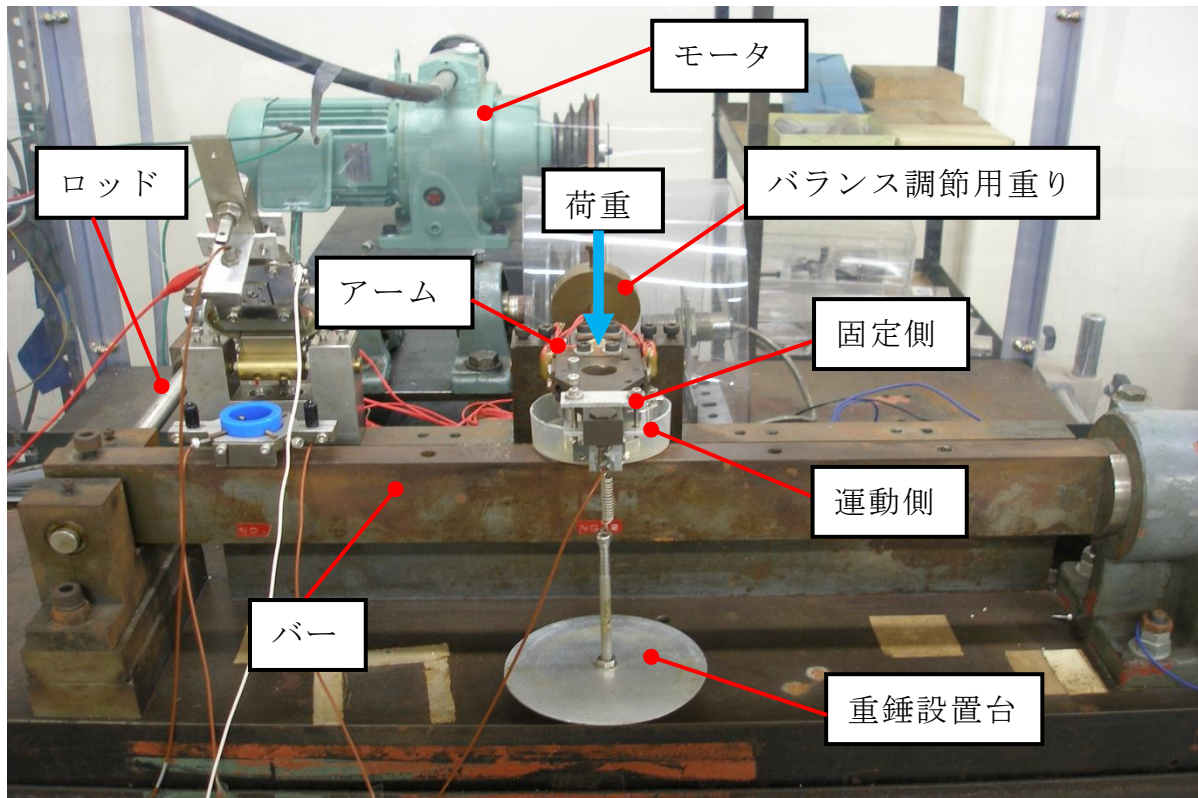


図 2-16 フレッチング摩耗試験装置の全体図

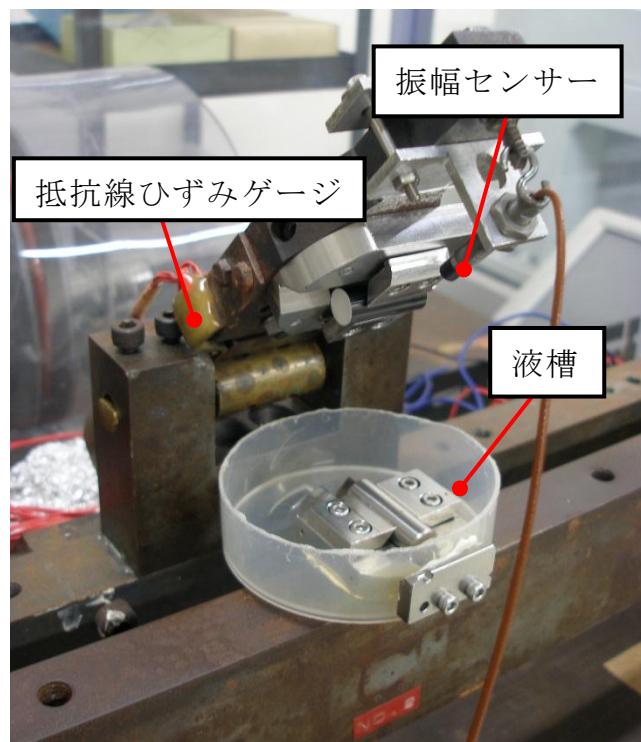


図 2-17 フレッチング摩耗試験装置の拡大図

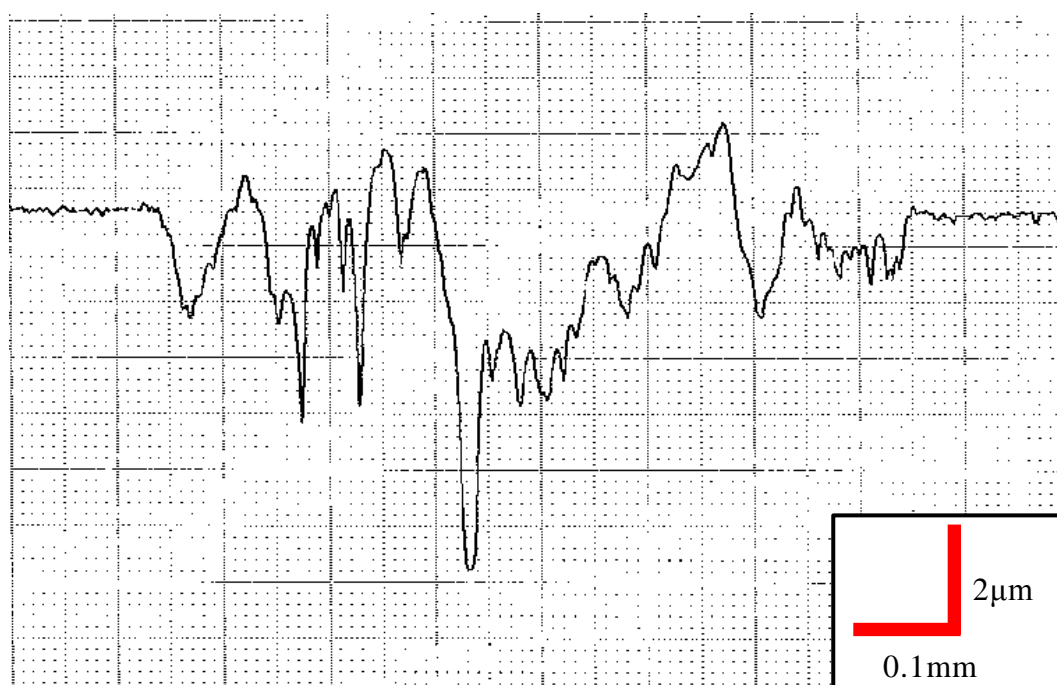
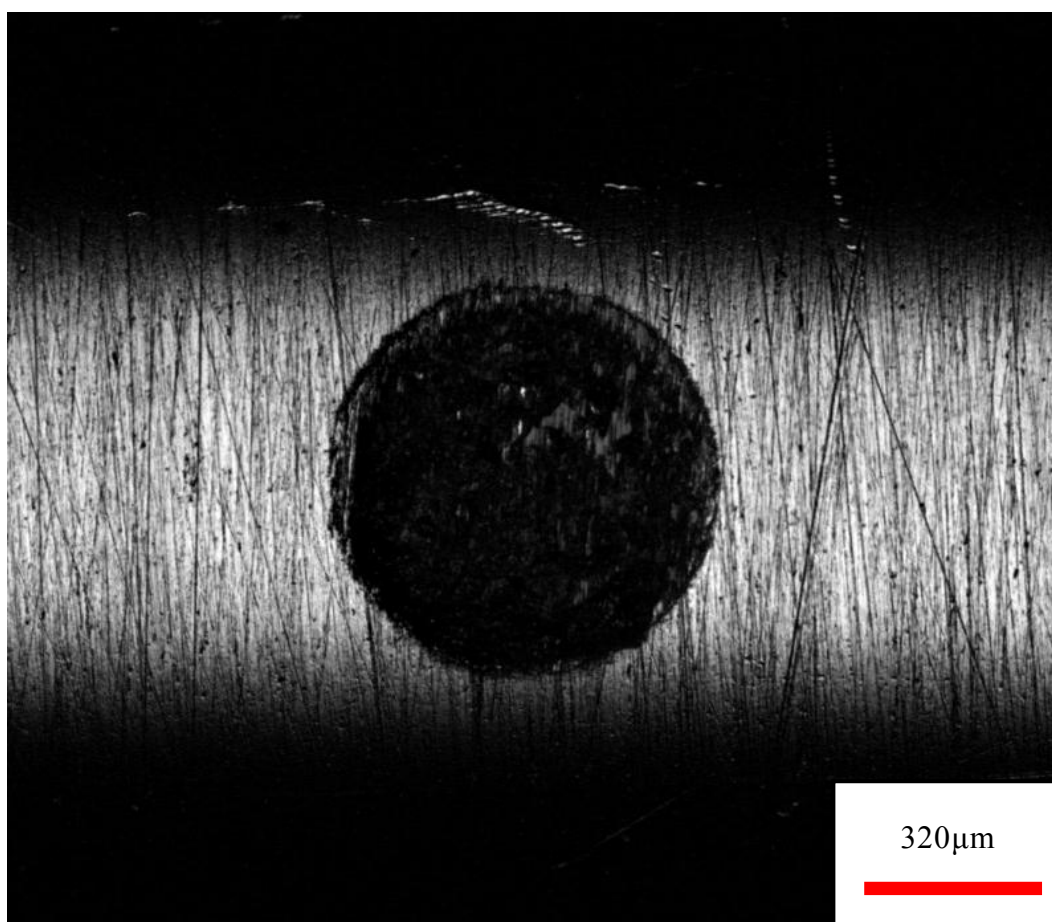


図 2-18(a) SCM435 基材の摩耗痕(大気中無潤滑フレッチング試験)

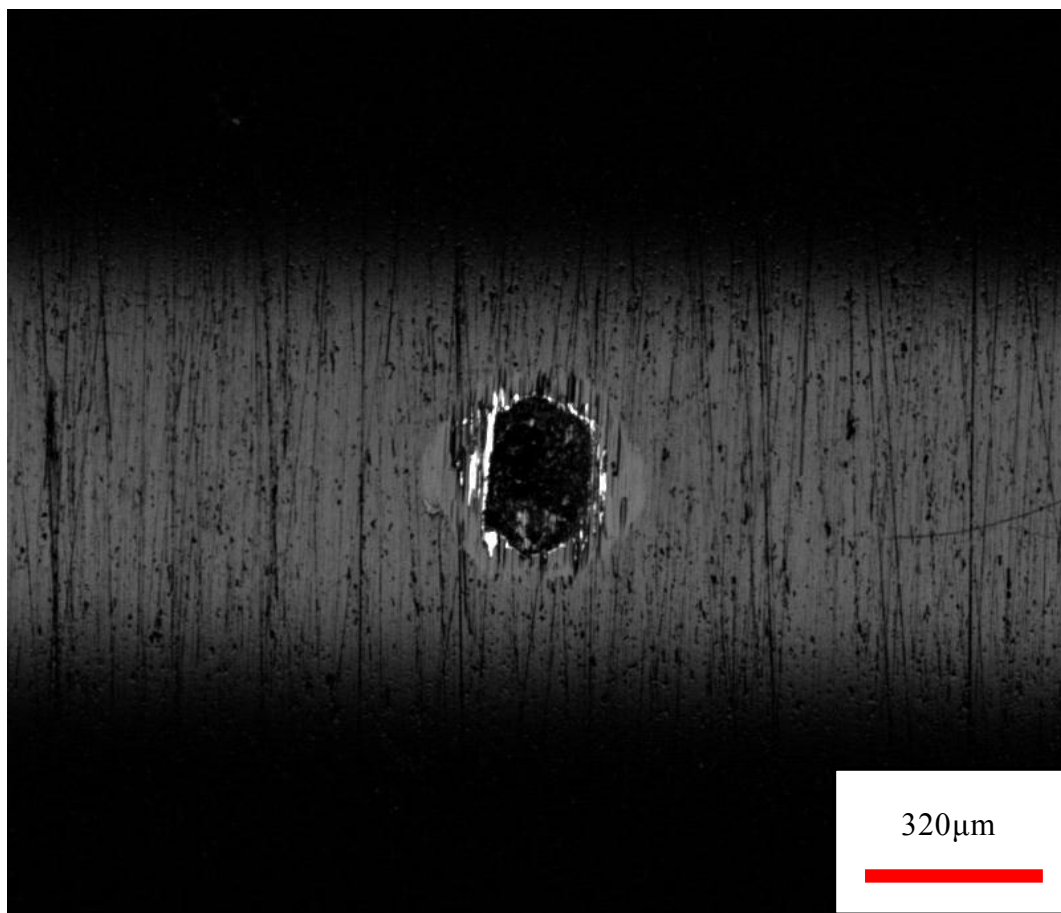


図 2-18(b) SCM435+DLC の摩耗痕(大気中無潤滑フレッチング試験)

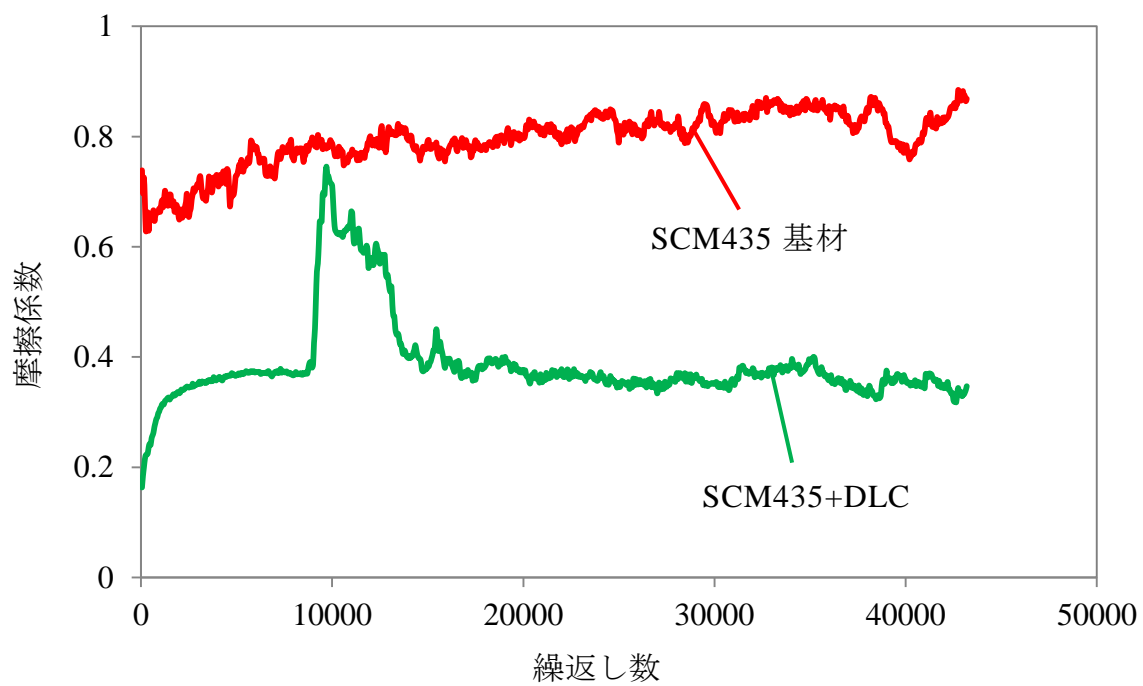


図 2-19 大気中無潤滑フレッチング試験における摩擦係数

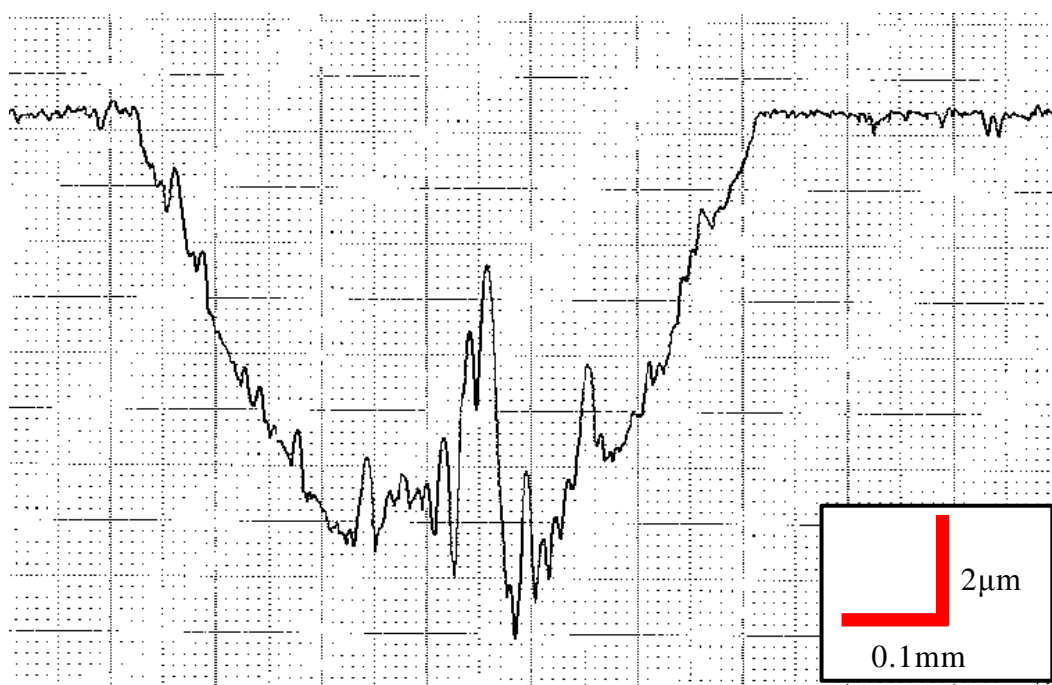
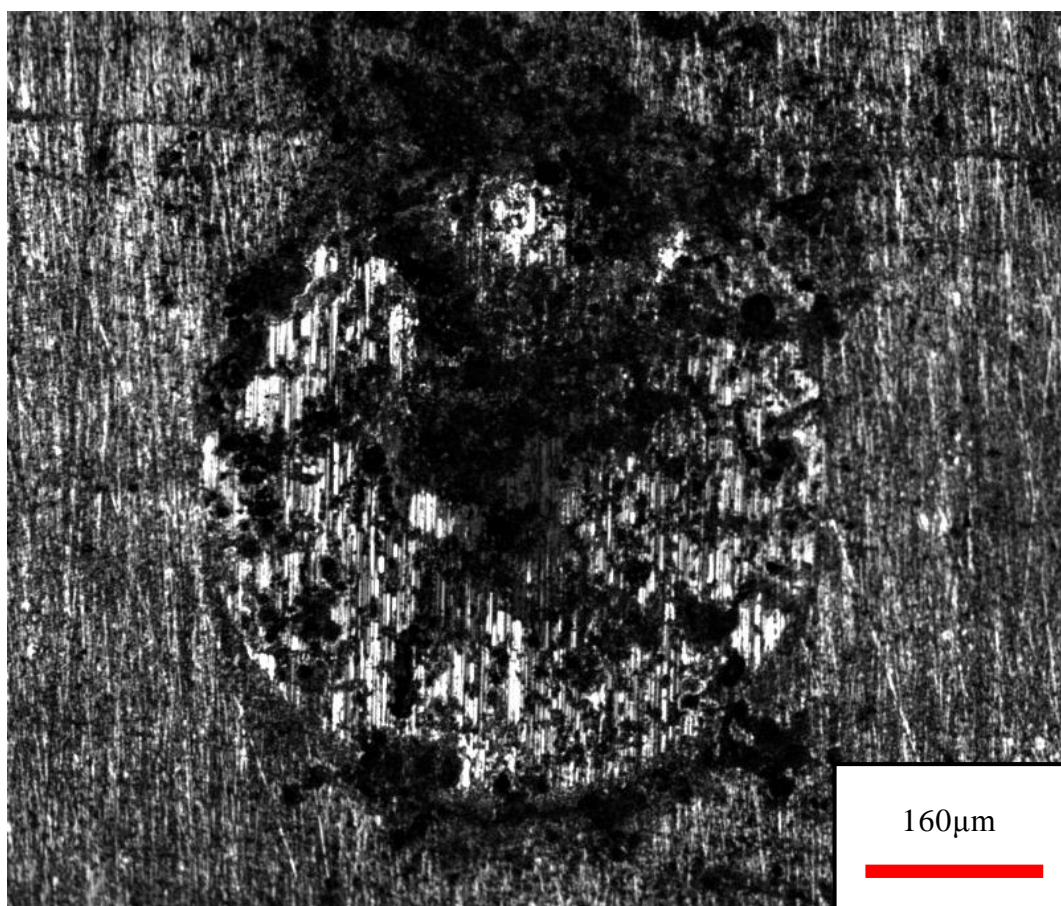


図 2-20(a) SCM435 基材の摩耗痕(人工海水中フレッチング試験)

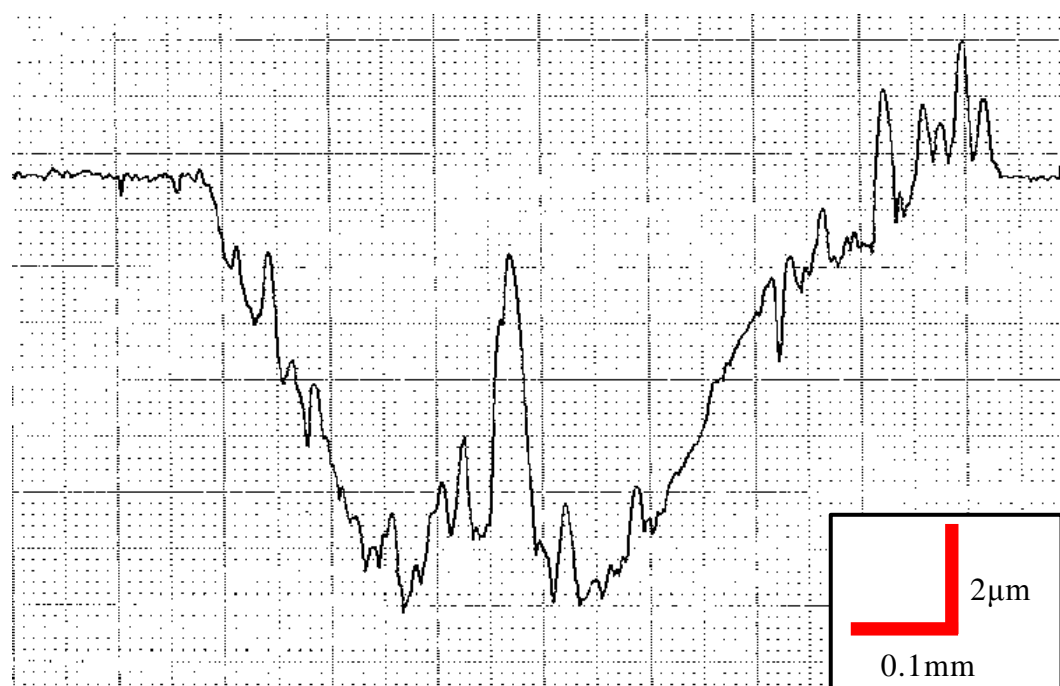
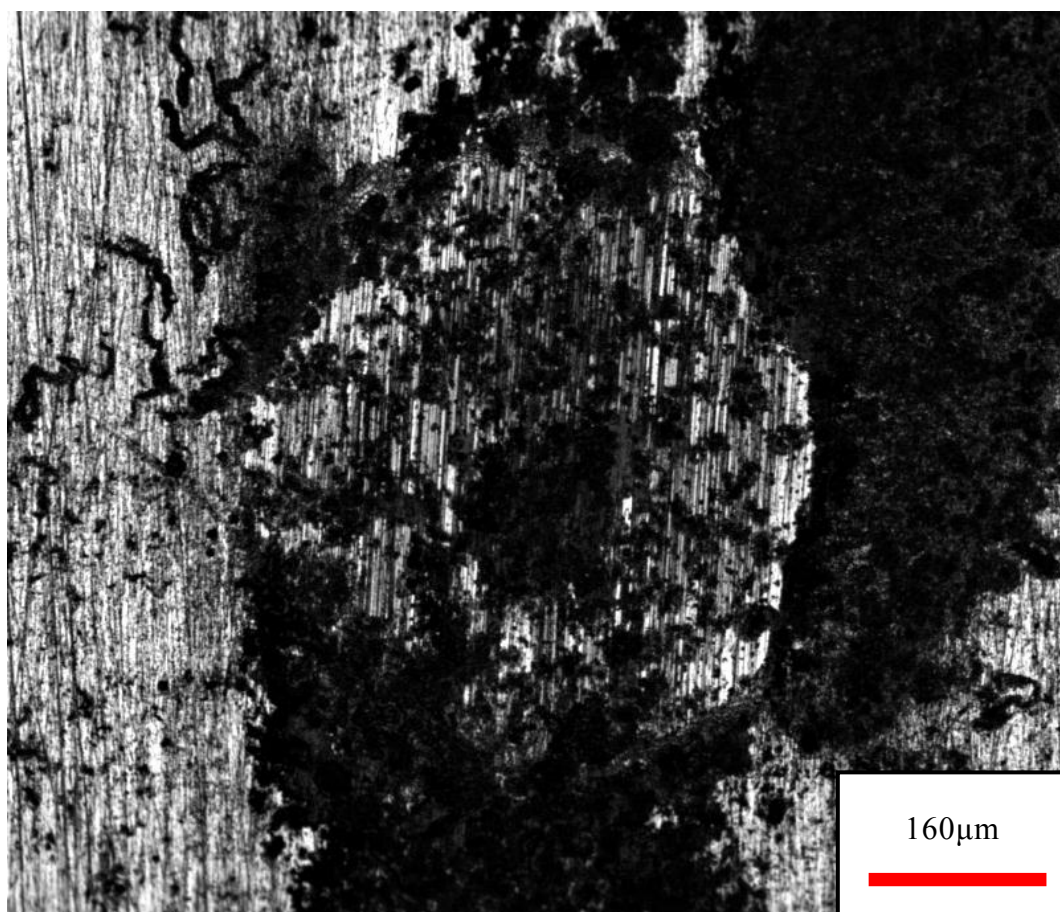


図 2-20(b) SCM435+Zn の摩耗痕(人工海水中フレッチング試験)

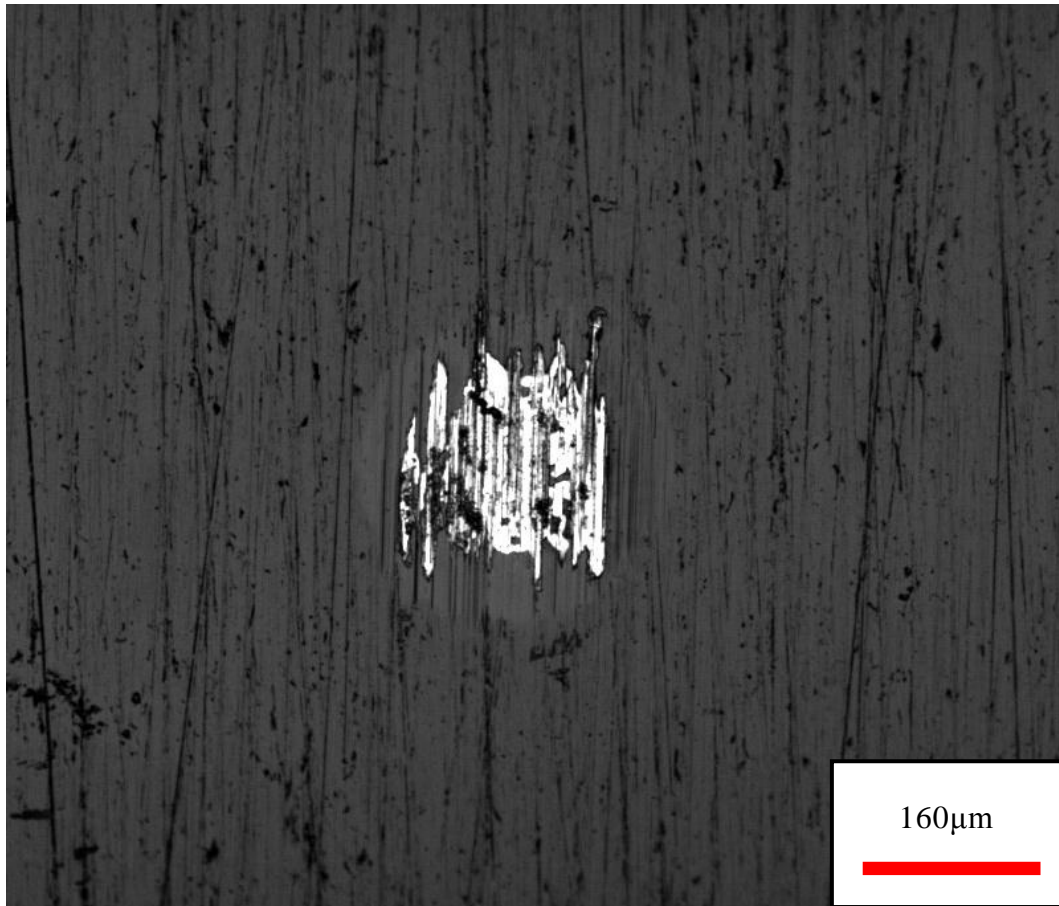


図 2-20(c) SCM435+DLC の摩耗痕(人工海水中フレッチング試験)

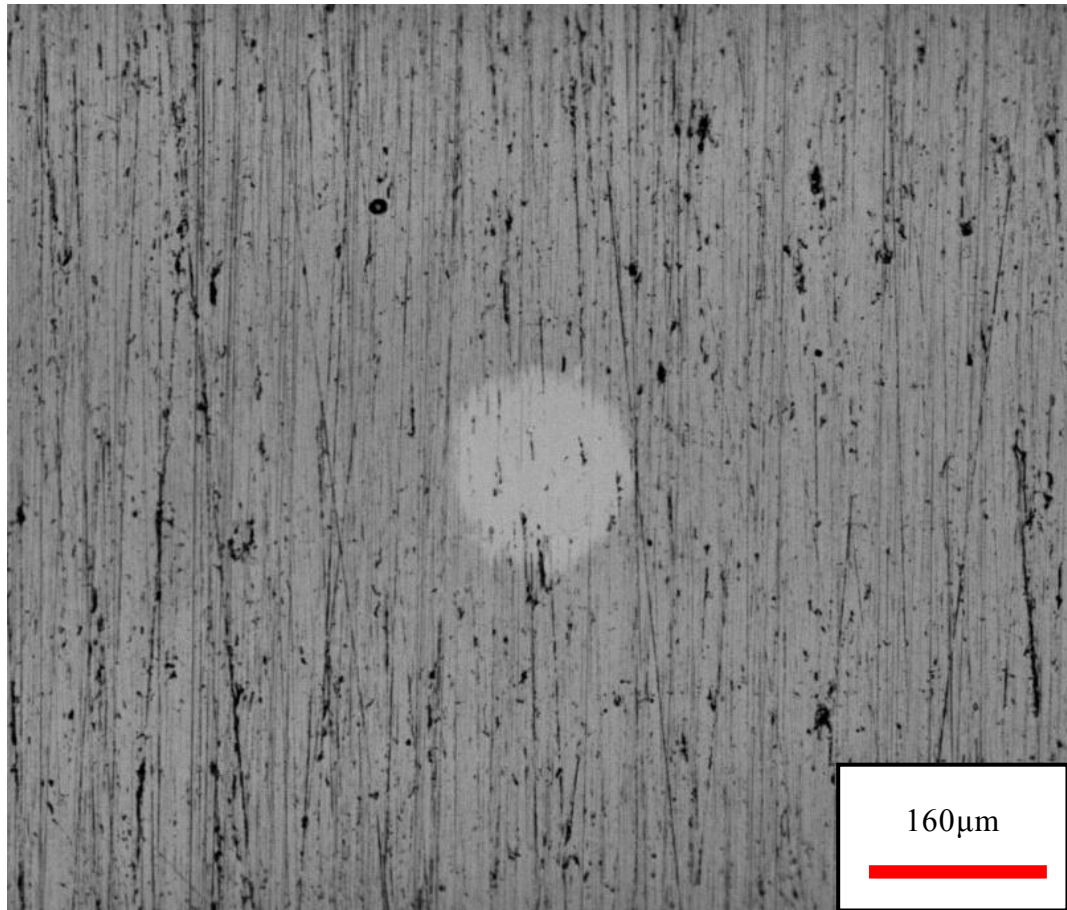
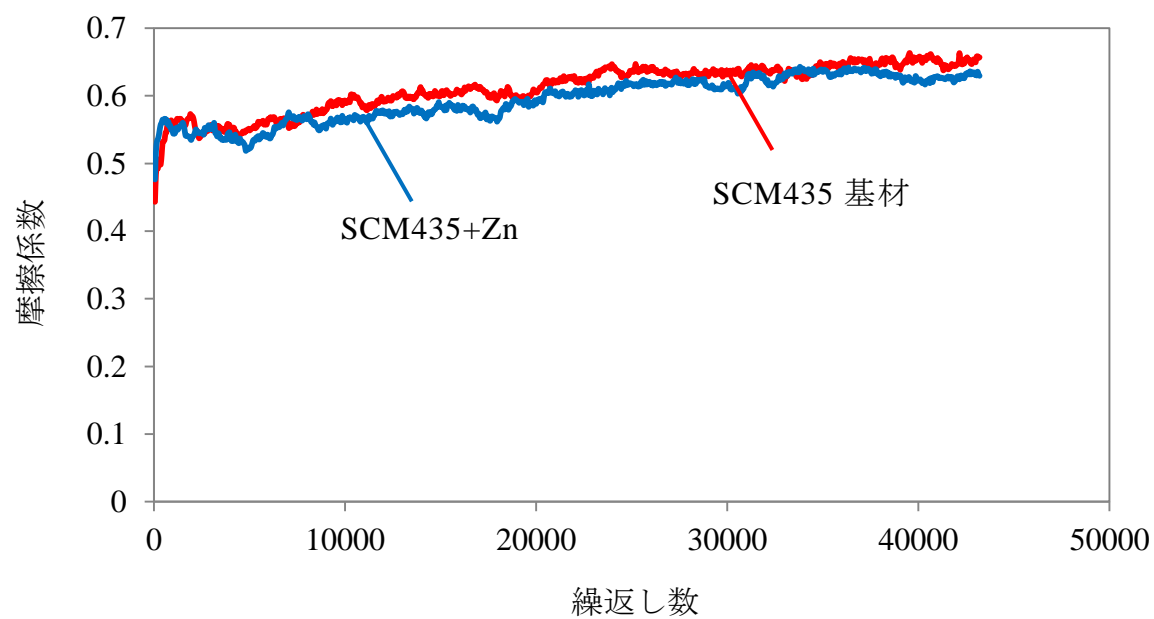
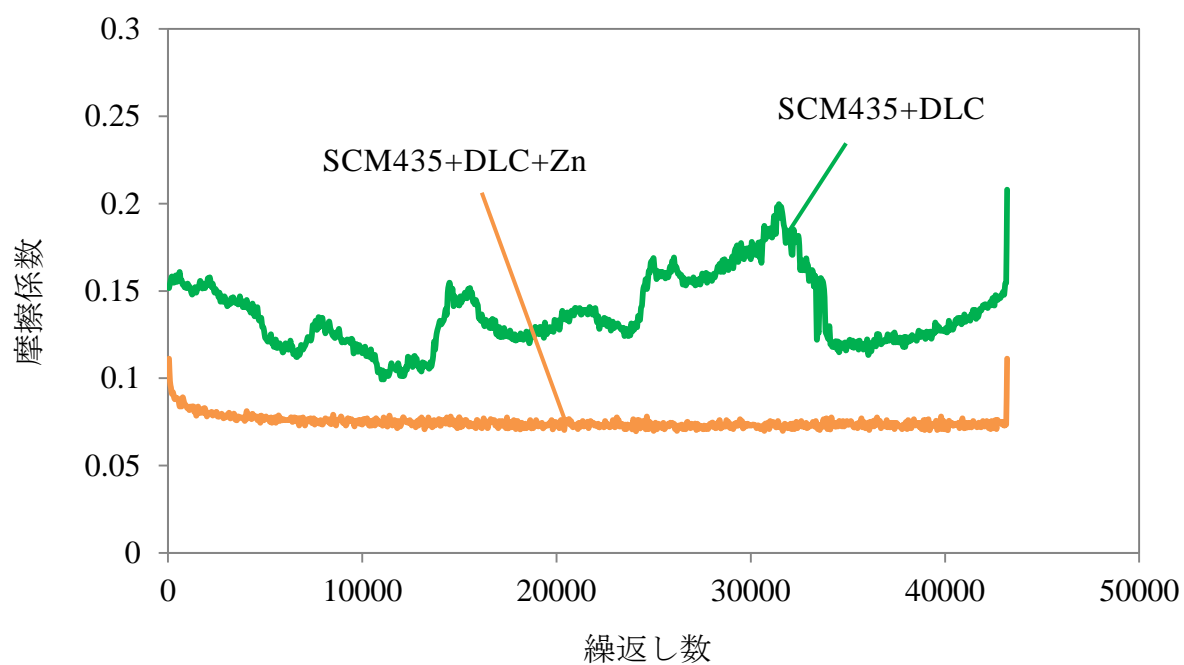


図 2-20(d) SCM435+DLC+Zn の摩耗痕(人工海水中フレッチング試験)



(a) SCM435 基材



(b) SCM435+DLC

図 2-21 人工海水中フレッチング試験における摩擦係数

表 2-1 試験片の種類

呼称	DLC 膜	Zn 付与
SCM435 基材	×	×
SCM435+Zn	×	○
SCM435+DLC	○	×
SCM435+DLC+Zn	○	○

(○は有を，×は無を意味する)

表 2-2 人工海水の成分表

	人工海水 S P
MgCl ₂ ・6H ₂ O	9,474
CaCl ₂ ・2H ₂ O	1,326
Na ₂ SO ₄	3,505
KCl	597
NaHCO ₃	171
KBr	85
Na ₂ B ₄ O ₇ ・10H ₂ O	34
SrCl ₂	12
NaF	3
LiCl	1
KI	0.07
CoCl ₂ ・6H ₂ O	0.0002
AlCl ₃ ・6H ₂ O	0.008
FeCl ₃ ・6H ₂ O	0.005
Na ₂ WO ₄ ・2H ₂ O	0.0002
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ・4H ₂ O	0.02
MnCl ₂ ・4H ₂ O	0.0008
NaCl	20,747
計	35,955.1042
Water (mL)	1,000

第3章 ステンレス鋼に被覆された DLC 膜

3.1 試験片

本章では、前章で述べた SCM435 に DLC 膜を施した試験片での実験結果を踏まえ、耐食性のあるステンレス鋼に同様の処理を施し、フレッチング摩耗試験を行い耐摩耗性がどの程度改善されるかを調べた。DLC 膜を被覆する基材として、ステンレス鋼(SUS304 : HV304)を用いた。処理方法は先の SCM435 の場合と同じく、DLC 膜を UBMS 法にて施し、耐摩耗性評価試験用として長さ 25mm に切断した後、端面の片方に Zn を被覆した。もう一方の端面には防食塗膜を施した。

3.2 浸漬試験

評価する試験片は、SUS304 基材に DLC を被覆したもの(以下、SUS304+DLC と呼ぶ)、SUS304 基材に DLC 膜を被覆し、その端面に Zn を施したもの(以下、SUS304+DLC+Zn と呼ぶ)、また比較のために SUS304 基材(以下、SUS304 基材と呼ぶ)と SUS304 の端面に Zn を施したもの(以下、SUS304+Zn と呼ぶ)の 4 種類を用意した。浸漬試験の条件は、試験時間以外は SCM435 の場合と同じくアクリル製の箱を用い、箱ごとに試験片を 1 個ずつ防腐塗料の施された面を下にして置き、人工海水を上端面が完全に浸漬するまで注いだ。試験時間は SCM435 では 5 時間としたことに対し、SUS304 では 10 週間とした。これは、SCM435 は耐食性がないため短時間でも結果に差が出るが、耐食性のある SUS304 では長時間浸漬しなければ差が出ないと考えたためである。浸漬開始 10 週間後の各試験片の写真を、図 3-1 に示す。SUS304 基材と SUS304+DLC にはほとんど変化がないが、SUS304 +Zn と SUS304+DLC+Zn の試験片の表面には白い模様が生じている。この白い部分の成分を調べるために、EPMA による観察を行った。図 3-2 に、浸漬開始 10 週間後の SUS304+DLC+Zn の試験片を EPMA にて観察した結果を示す。EPMA は、試験片の DLC 膜と白い模様部の境目を観察したものである。EPMA より、Fe、C、Cr の画像を見てみると、黒い部分からは鉄、炭素、クロムが検出されており、DLC 膜であることがわかる。Zn および O の画像より、白い部分からは亜鉛と酸素が検出されており、亜鉛の水酸化物であると考えられる。

3.3 フレッチング摩耗試験

ステンレス鋼に DLC 膜を被覆し端面に Zn を施した試験片の耐摩耗性が、Zn のない試験片と比べて改善されるのかどうかを調べるために、フレッチング摩耗試験を行った。往復動ではなくフレッチング摩耗試験を行った理由は、先に行った SCM435 鋼の試験において、フレッチング摩耗試験の方が結果に顕著な差が出たためである。評価試験に使用したフレッチング摩耗試験機は、SCM435 鋼の試験に使用したのと同じである。試験形態も同じく、試験形態を交差円

筒方式による点接触とし、試験片の相手材としてマルテンサイト系ステンレス鋼(SUS440C : HV660)と、一部の試験でリン青銅(HV230)を採用した。試験条件は、荷重 9.8N, ストローク 100 μ m, 往復速度 3Hz 一定, 試験時間 20h(216000 回), 試験環境は大気中無潤滑と人工海水中の 2 種類とした。試験時間を 20h にしたのは、先にも述べたように耐食性のあるステンレス鋼では長時間人工海水中に浸漬しなければ結果に差が出ないと考えたためである。なお、試験片と相手材の接触部は完全に人工海水中に浸漬させ、人工海水が摩耗に及ぼす影響を顕在化するために、荷重をかけた状態で 2 時間接触させた後、試験を開始した。試験の間、摩擦係数を常時測定した。

摩耗試験後、レーザ顕微鏡で摩耗痕の写真を撮影するとともに、触針式粗さ計で摩耗痕の断面形状を計測した。大気中無潤滑の実験で生じた SUS304 基材と SUS304+DLC の摩耗痕の様子と断面形状を、図 3-3 に示す。図より、DLC 膜を施した試験片の摩耗痕の方が若干小さくなっていることがわかる。大気中無潤滑の実験における摩擦係数の経時変化を、図 3-4 に示す。SUS304+DLC の摩擦係数を見てみると、初期の段階では小さいものの安定せず、繰返し数 50000 回あたりから徐々に上昇し SUS304 基材の摩擦係数に近づくという挙動を示している。DLC 膜を施した試験片では摩耗による DLC 膜の剥離が生じ、剥離した DLC が摩擦面内で摩擦されたため摩擦係数が安定せず、また摩擦面の DLC 膜が徐々に消滅していったため摩擦係数が上昇したものと考えられる。

図 3-5 に、人工海水中における摩耗試験で生じた各試験片の摩耗痕の様子と断面形状を示す。図より SUS304 基材においては、Zn の有無によらず摩耗痕の大きさには差が生じていないことがわかる。また、摩耗痕深さにもほとんど差が認められない。一方 DLC 膜を被覆した試験片においては、Zn を施した試験片の摩耗痕の方が大きさと最大深さが共に約 1/2 となっており、人工海水中における Zn 被覆の顕著な効果が認められる。

図 3-6 に、各試験片の摩擦係数の挙動を示す。図 3-6 より SUS304 基材においては、摩擦係数の挙動には摩耗痕の大きさ同様、ほとんど差がなく、摩擦係数は初期に高い値を示し、フレッチングの進行に伴って急減するものの、その後漸増していくことが分かる。一方 DLC 膜を被覆した試験片においては、Zn を施した方がフレッチングの全過程を通して摩擦係数ははるかに小さく 0.1 前後の値をとっている。なお、DLC 膜の付与は、耐摩耗性の向上とともに摩擦係数低減効果を持つことが明らかである。

フレッチング摩耗試験後の SUS304+DLC および SUS304+DLC+Zn の摩耗痕を、EPMA にて観察した。その結果を、図 3-7 および図 3-8 に示す。DLC 膜のみを被覆した試験片の摩耗痕を見ると、摩耗痕内部は Fe の濃度が高くなっており、摩耗痕の外部は C の濃度が高くなっていることから、摩耗痕の内部は DLC 膜が完全に剥離してしまっていることがわかる。一方、DLC 膜を被覆し端面に Zn を施した試験片の摩耗痕では、同じように摩耗痕内部は Fe が、摩耗痕の外部は C の濃度が高くなっていることから、摩耗痕の中央部は DLC 膜が完全に剥離し

てしまっていることがわかる。しかし、摩耗痕の縁の部分は C が明瞭ではなく、この部分は DLC 膜が完全に剥離していないものと考えられる。さらに Cr の画像から、摩耗痕の縁の部分や摩耗痕のすぐ左の DLC 膜がはがれたと考えられる部分では Cr の濃度が高くなっている、つまり試験片の表面には多量の Cr が存在していることがわかる。この理由としては、次のようなことが考えられる。一般的に DLC を成膜する際には、高温を伴うことが多い。そのため、試験片の表面温度が上昇する可能性がある。試験片表面の温度が上昇したにもかかわらず内部の温度が低い場合、表面から内部に向かって温度勾配が生じる。温度勾配が生じると、内部から表面に向かって原子の拡散が促進される。この時に、Cr の原子が表面に拡散し炭素と結合することで Cr の炭化物が生成された⁴⁾可能性がある。図 3-8 の Cr と C の EPMA 画像を見てみると、摩耗痕左側の DLC 膜がはがれたと考えられる場所からは Cr だけでなく、濃度は低い C も検出されていることから、この部分は Cr の炭化物であると考えられる。摩耗痕の縁の部分に関しても、同様に Cr の炭化物となった状態であると考えられる。Zn と O の EPMA 画像を見てみると、Zn の濃度が高いところは同じように O の濃度も高いことから、おそらく Zn(OH)_2 が付着しているものと考えられる。

本実験の範囲では、DLC 膜のフレッチングに対する Zn 被覆効果が認められるものの、高々 20 万サイクル程度で摩擦面の一部に損傷が生じてしまうことがわかった。この原因の一つとして、比較的高硬度の材料(SUS440C)を相手材としたことが考えられる。そこで、海水中で実用可能な DLC 膜付摩擦材の開発には、相手材の選択も重要であると考え、比較的硬度が低く、またしゅう動材としてしばしば用いられているリン青銅を相手材とした試験も行い、相手材による DLC 膜の耐摩耗性改善の効果を調べた。相手材をリン青銅とした場合の各試験片の摩耗痕の写真と断面形状を図 3-9 に、摩擦係数の挙動を図 3-10 に示す。図 3-9 より、SUS304 基材では Zn の有無にかかわらず摩耗痕の大きさや深さにほとんど差がないことがわかる。SUS304+DLC においても、摩耗痕の大きさは Zn の有無にかかわらずほとんど差がない。しかし摩耗痕の深さを比べると、Zn を施した DLC 膜の摩耗痕のほうが Zn のない DLC 膜のものよりも小さいことが分かる。また DLC 膜を施した試験片においては、Zn の有無にかかわらず、相手材をリン青銅とした場合の摩耗痕の大きさが、相手材をステンレス鋼とした場合のものよりも小さくなっており、相手材の選択による耐摩耗性の改善が可能であることが確認された。摩擦係数の挙動については、相手材を SUS440C とした場合ほどではないが、Zn を付与した DLC 膜試験片の摩擦係数の方が低くなっている。このことから、相手材をリン青銅とした場合においても Zn による摩擦低減効果が若干発揮されているものと考えられる。

3.4 考察

以上の結果より、基材への Zn 被覆は摩擦および耐摩耗特性に大きな影響を与えないものの、DLC 膜を施した試験片では、Zn 被覆の有無によって摩擦および

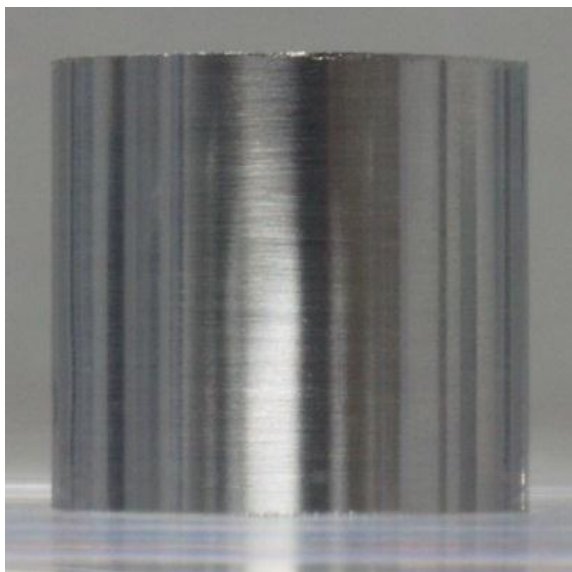
耐摩耗性は大きな影響を受けることが明らかとなった。この現象は先に報告した Cr-Mo 鋼に被覆した DLC 膜の挙動と類似しており、次の 2 点が可能性として考えられる。周知のように、鋼に比べてイオン化傾向の高い Zn は、電解質溶液中で Zn^{2+} となって溶け出すことにより、鋼を防食する。摩擦過程で DLC 膜に生じた欠陥部には海水が浸入し、腐食が進行する。基材部の腐食は DLC 膜の密着性を弱めることになるが、Zn を被覆させることで基材部の腐食が抑制されたため DLC 膜が剥離せず、結果として耐摩耗性が改善されたものと考えられる。もう 1 つは、おそらく $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の DLC 膜面あるいは DLC 膜の欠損部への付着により、摩擦を低減させることが考えられる。図 3-6 は、Zn 被覆が DLC 膜の摩擦低減効果をもつことを示している。EPMA 観察からも、摩耗痕の内部には少量の Zn が O の濃度の高い部分に付着していることが確認されている。一方、DLC 膜の被覆されていない基材に対しては、図 3-6 に示すように Zn の摩擦低減効果はない。この理由としては、DLC 膜にはヒドロキシ基(OH 基)が付着する可能性があり⁵⁾、それによって海水中の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が付着し潤滑作用を発揮したことに対し、SUS304 の基材には $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が付着しないため潤滑作用が発揮されず、摩擦低減効果も生じなかったものと考えられる。

3.5 まとめ

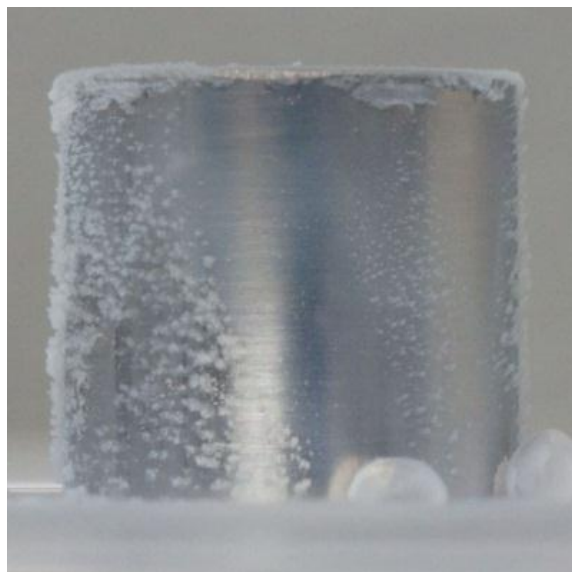
人工海水中における DLC 膜を付けた SUS304 のフレッチング試験を行い、DLC 膜の耐摩耗性に及ぼす Zn 被覆の効果等を調べた。その結果、以下のようなことが分かった。

- 1) 耐食性のある SUS304 鋼に DLC 膜を被覆することで、人工海水中においてもある程度低摩擦、耐摩耗性を向上させる。
- 2) 相手材をステンレス鋼とした場合、DLC 膜を施した試験片では Zn を被覆した試験片の摩耗痕の大きさと摩擦係数は、Zn のないそれと比べて大きく改善される。
- 3) 相手材をリン青銅とした場合、DLC 膜を施した試験片は相手材をステンレス鋼とした場合よりも優れた耐摩耗性を発揮する。

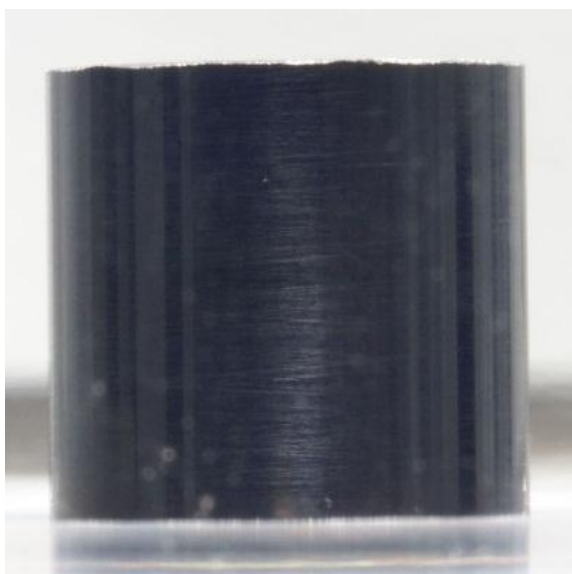
クロムモリブデン鋼およびステンレス鋼に DLC 膜を被覆した今回の一連の実験において、Zn 被覆によって DLC 膜の人工海水中における耐摩耗性向上効果および摩擦低減効果が発揮されることが確認された。しかしそのメカニズムにはいまだに不明確な部分もあり、今後の課題としたい。



(a) SUS304 基材



(b) SUS304+Zn

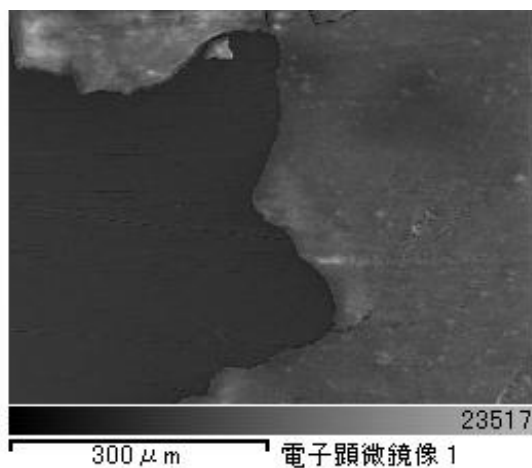


(c) SUS304+DLC

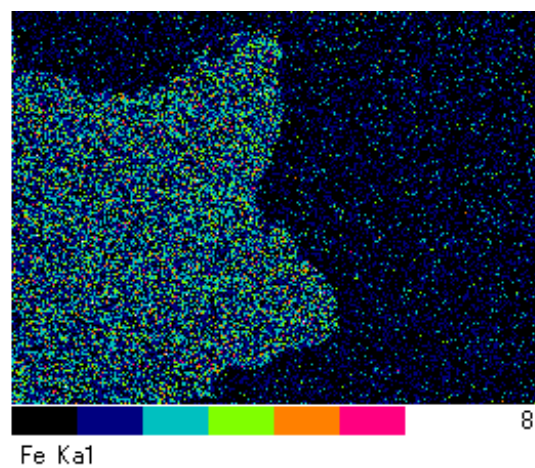


(d) SUS304+DLC+Zn

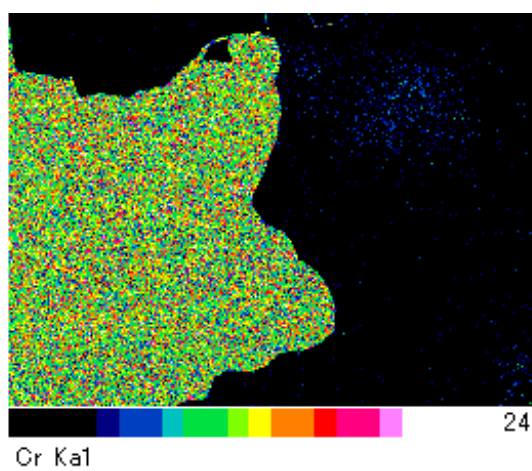
図 3-1 SUS304 の浸漬試験結果 (浸漬 10 週間)



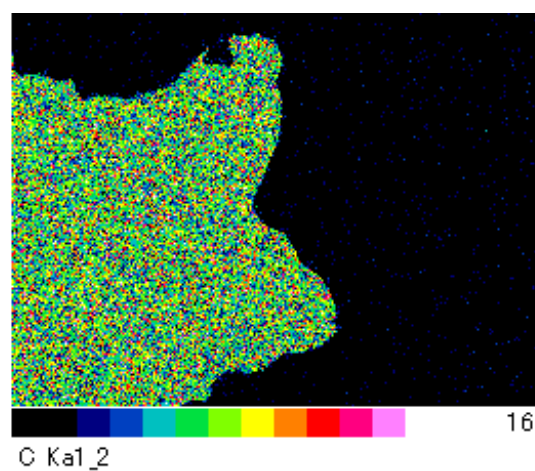
(a) 電子顕微鏡画像



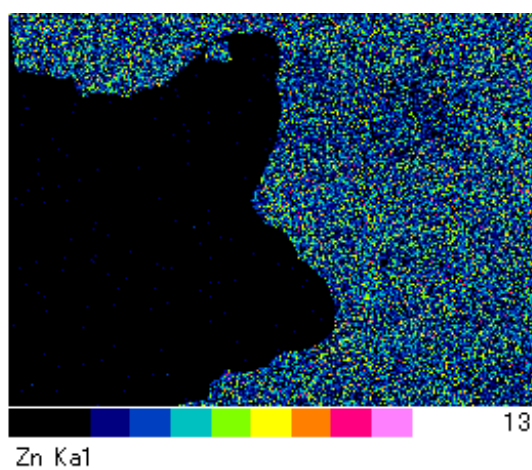
(b) Fe の画像



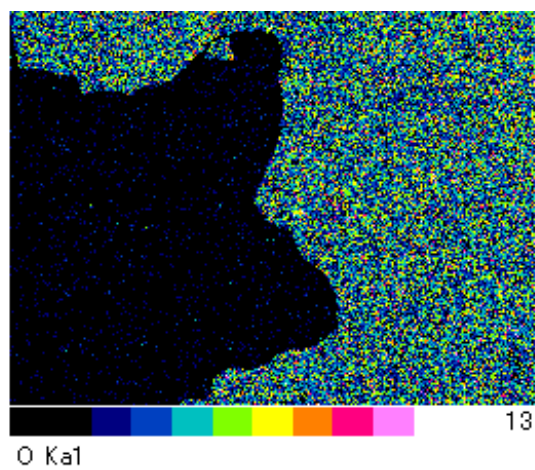
(c) Cr の画像



(d) C の画像



(e) Zn の画像



(f) O の画像

図 3-2 SUS304+DLC+Zn の EPMA 画像

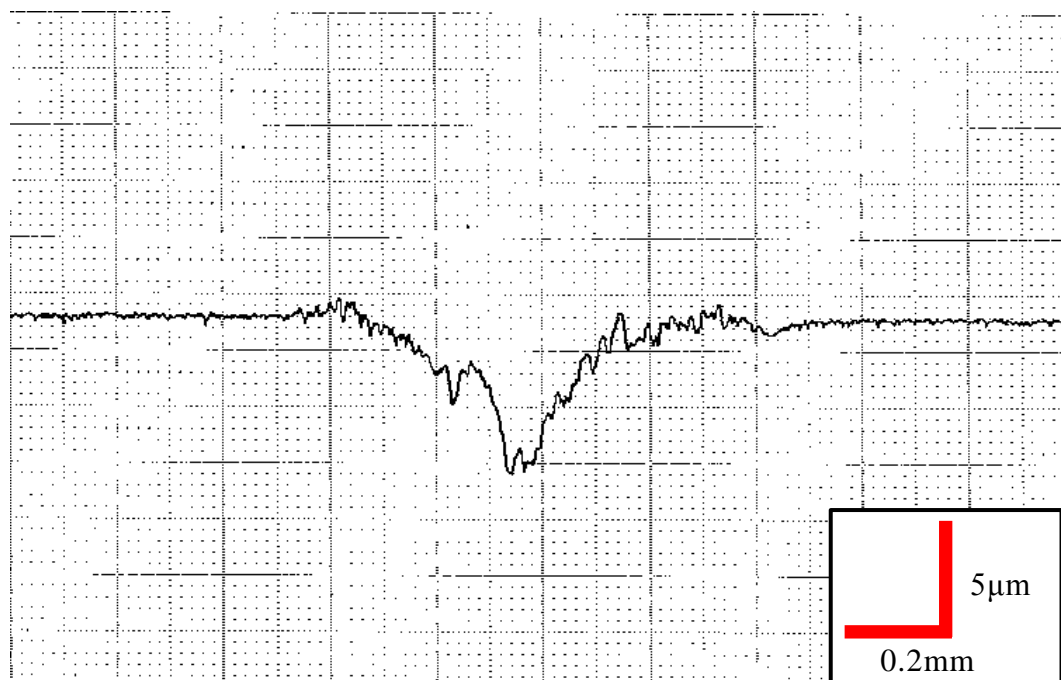
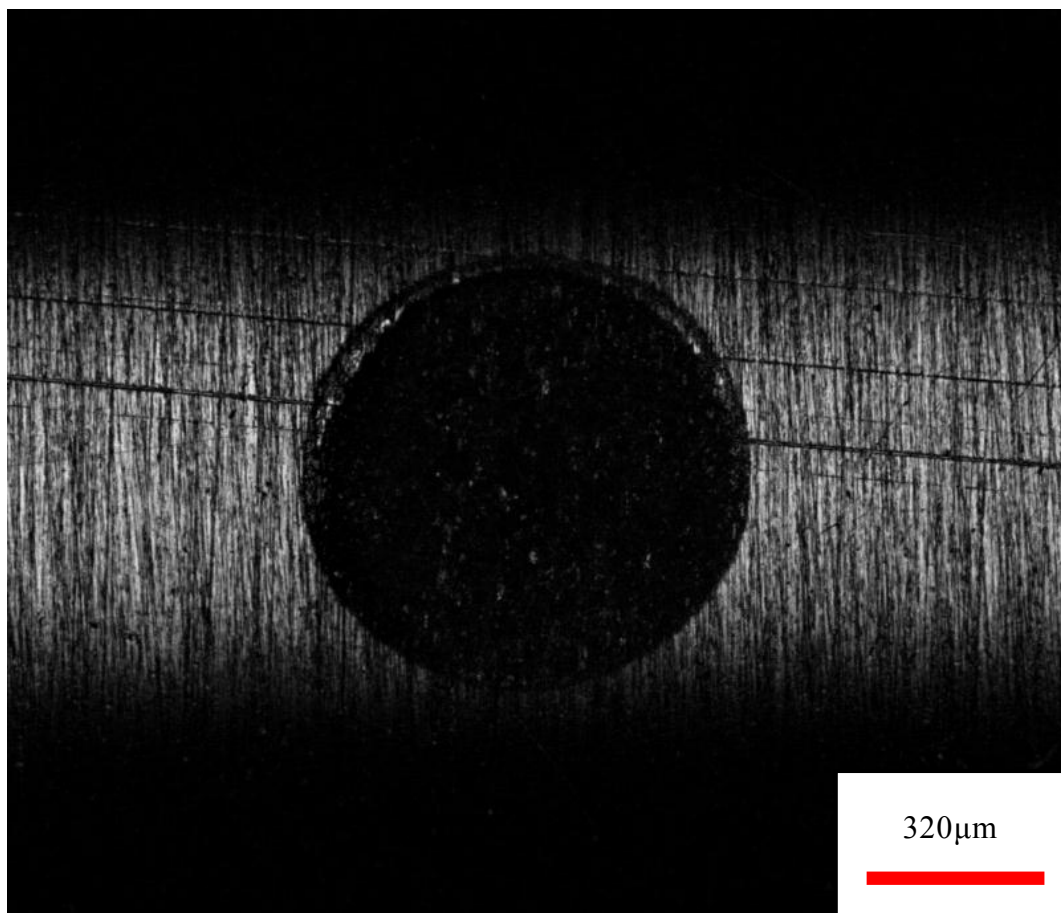


図 3-3(a) SUS304 基材の摩耗痕(大気中無潤滑フレッチング試験)

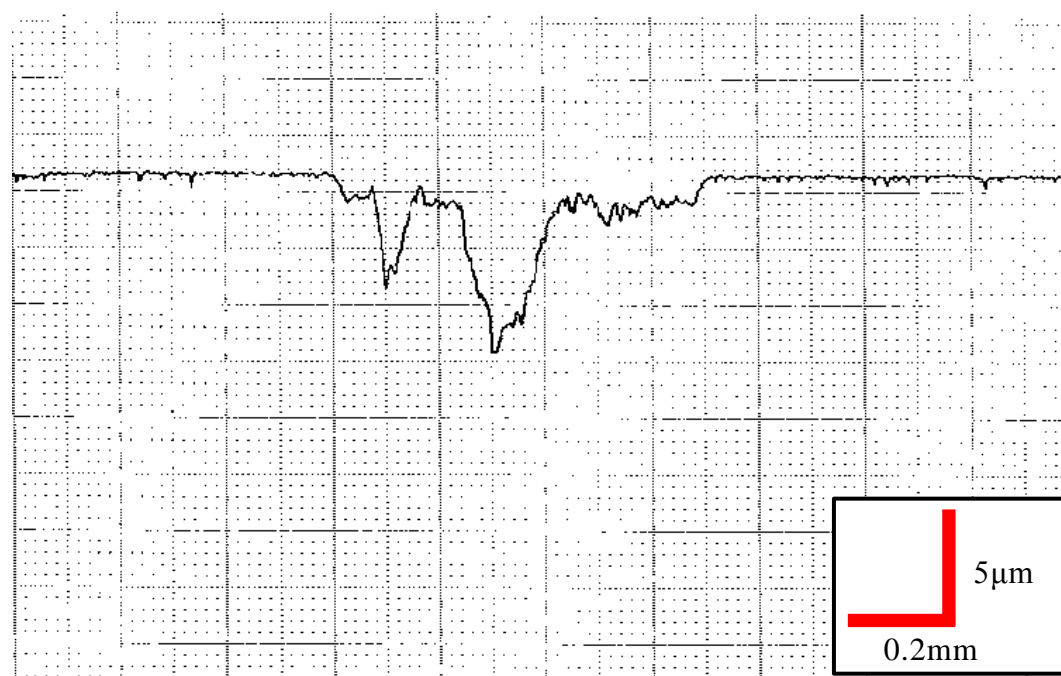
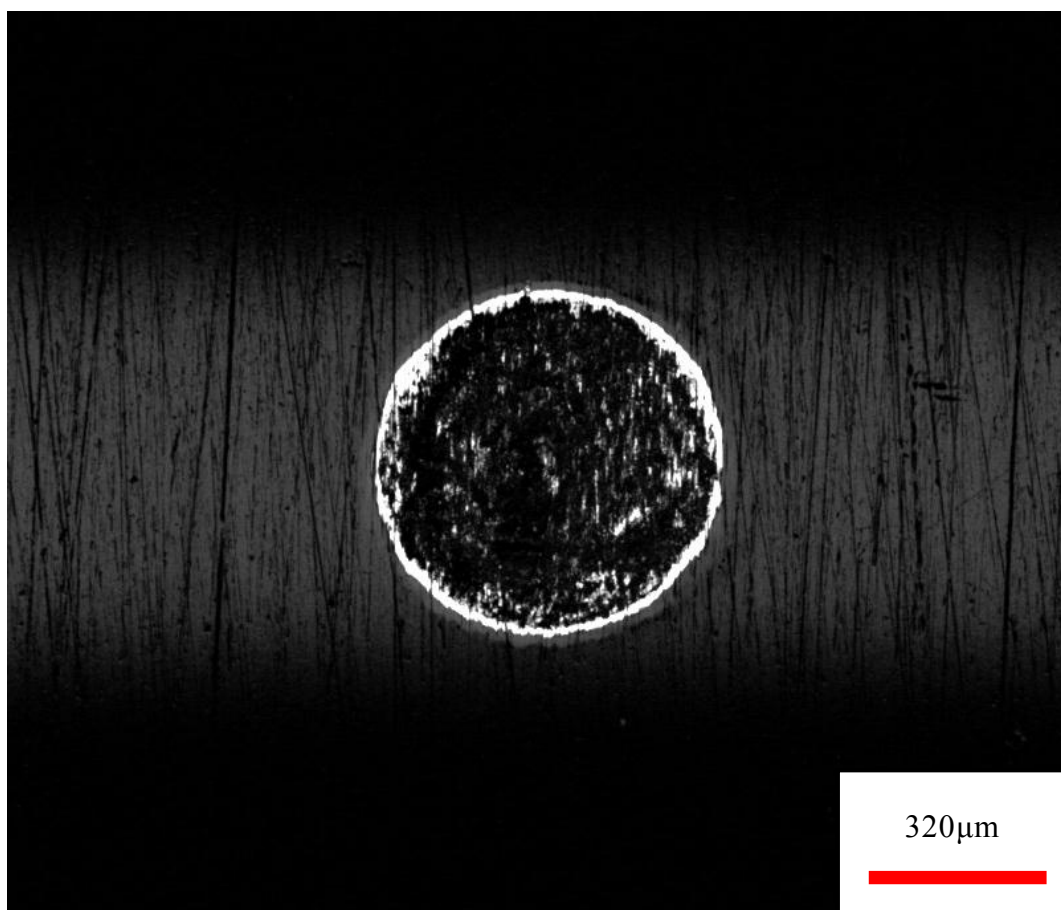


図 3-3(b) SUS304+DLC の摩耗痕(大気中無潤滑フレッチング試験)

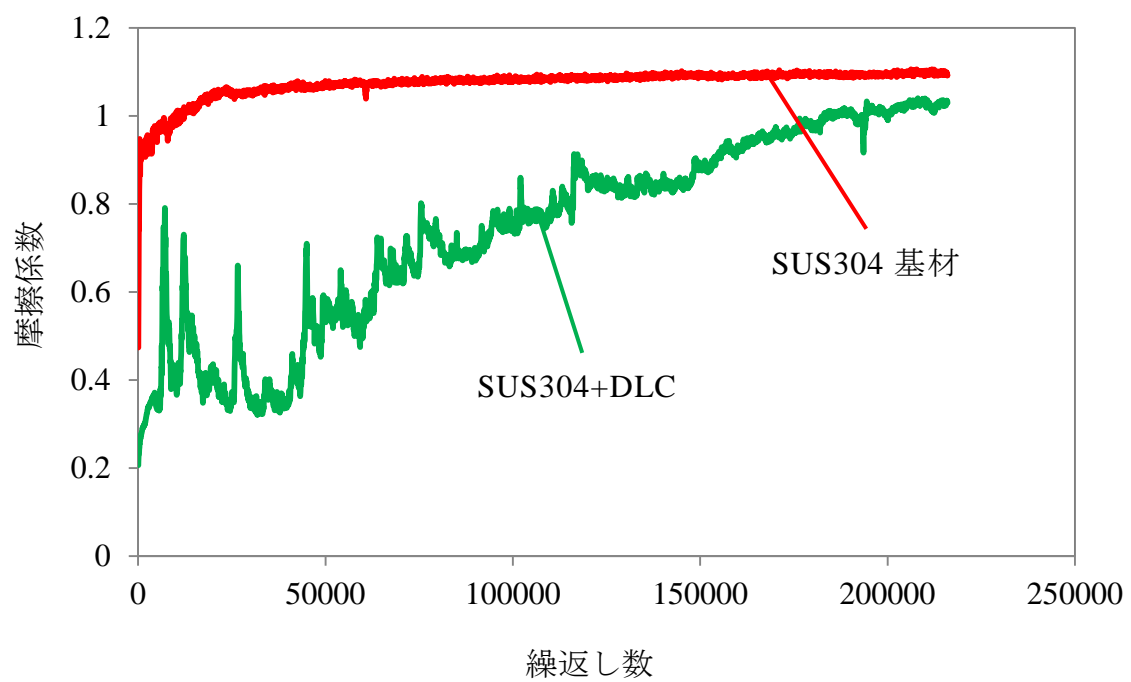


図 3-4 大気中無潤滑フレッチング試験における摩擦係数



図 3-5(a) SUS304 基材の摩耗痕(人工海水中フレッチング試験)

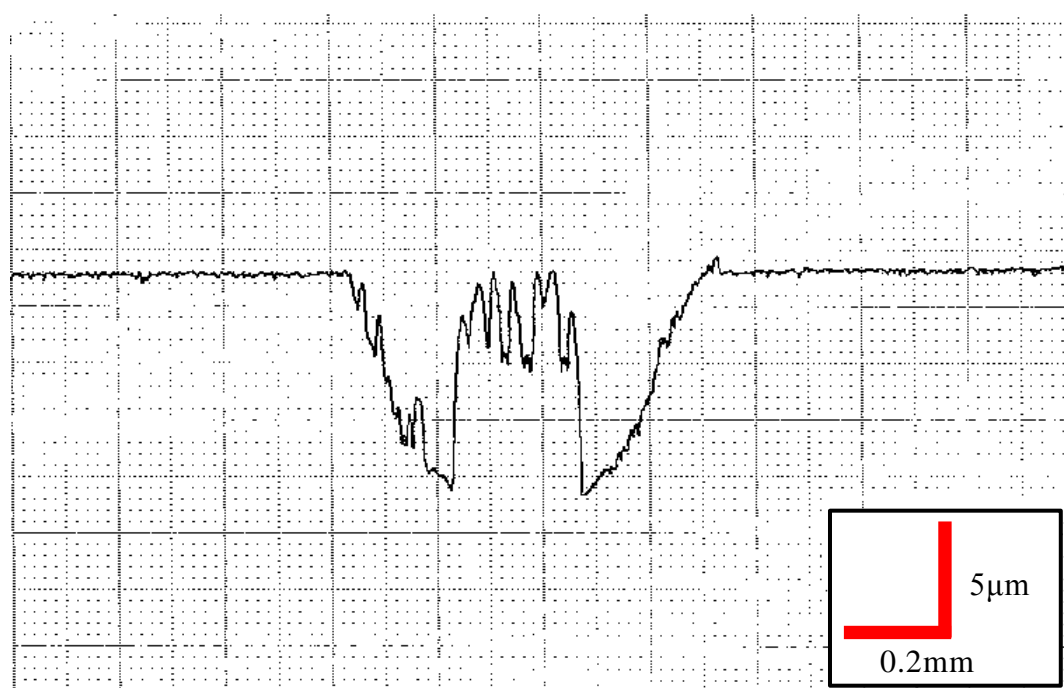
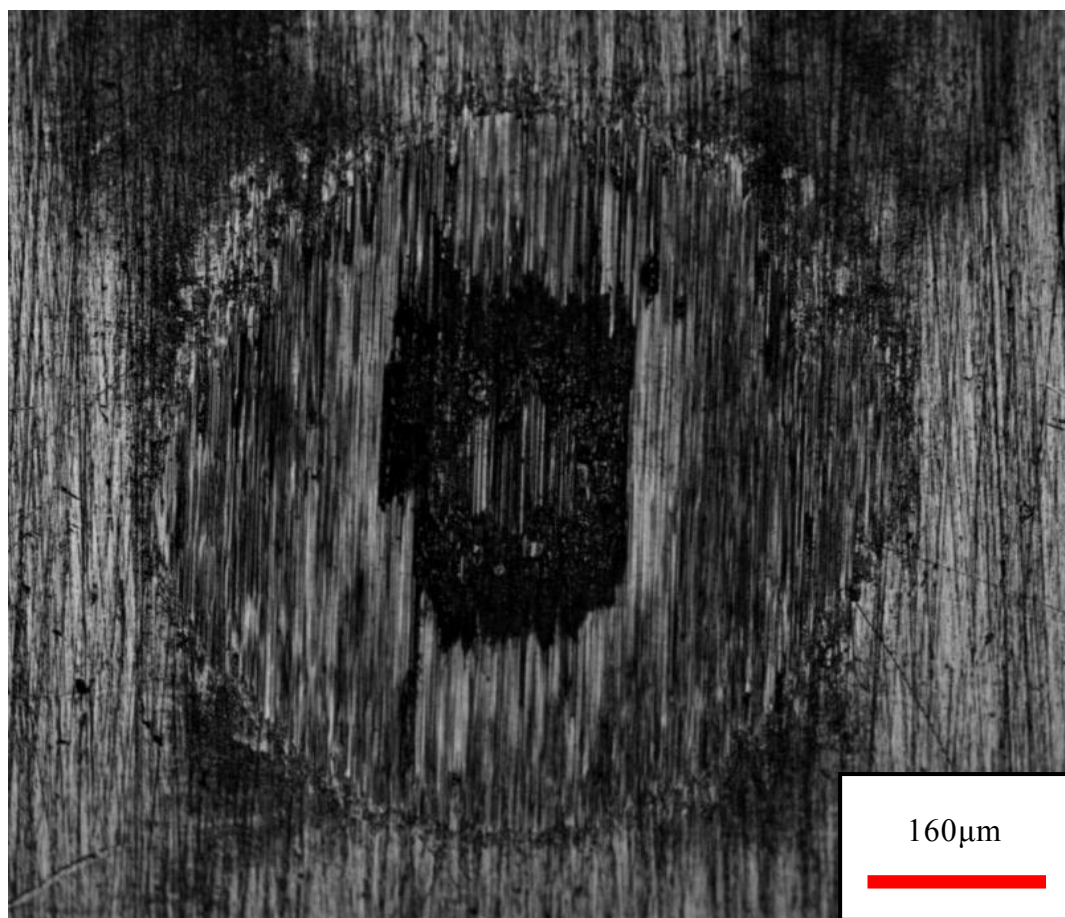


図 3-5(b) SUS304+Zn の摩耗痕(人工海水中フレッチング試験)

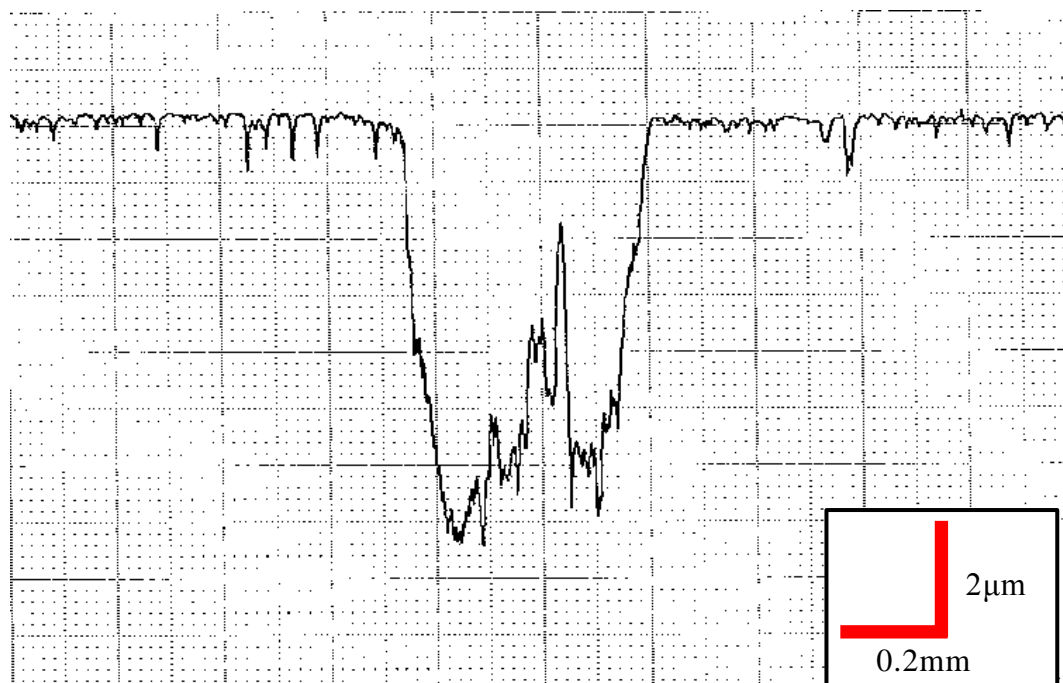
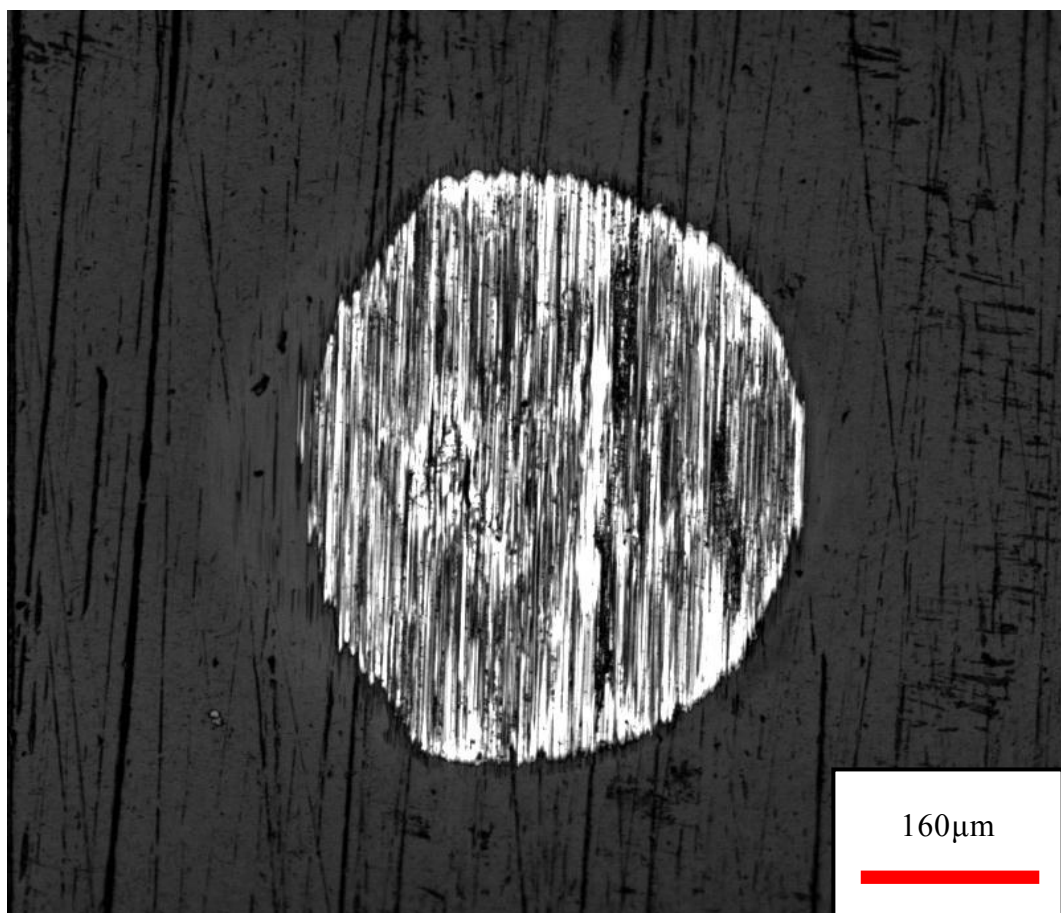


図 3-5(c) SUS304+DLC の摩耗痕(人工海水中フレッチング試験)

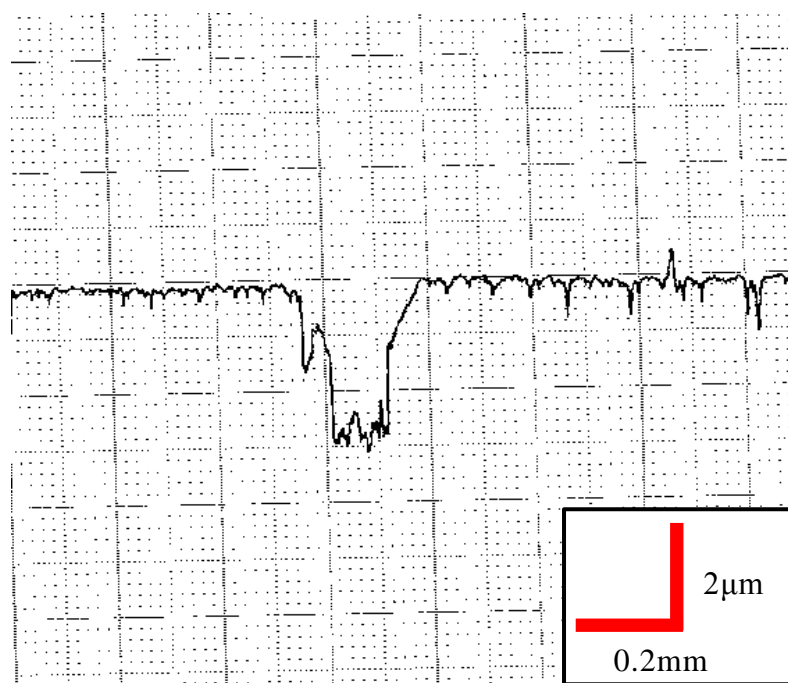
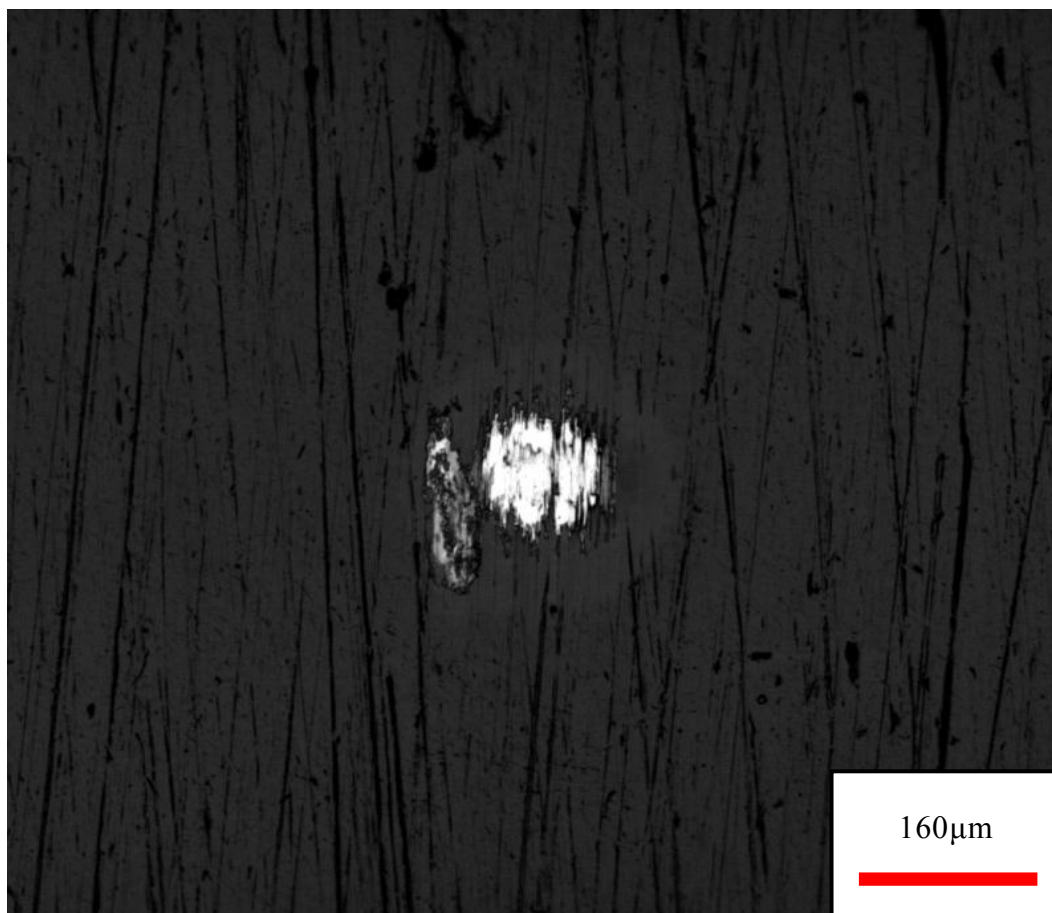
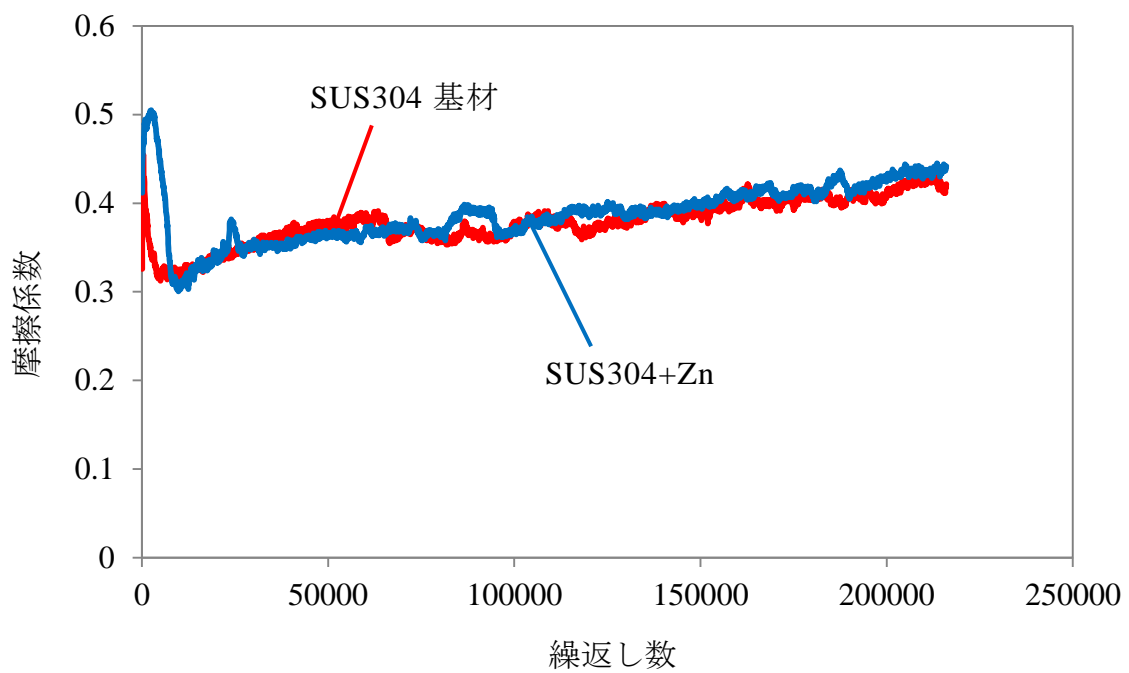
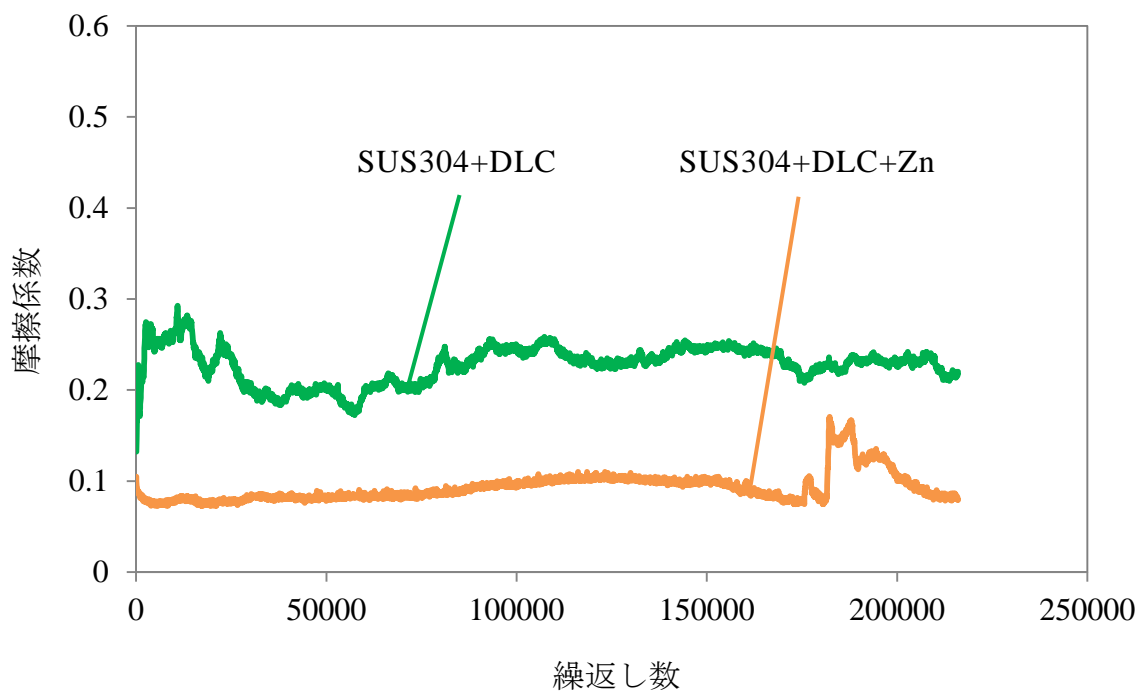


図 3-5(d) SUS304+DLC+Zn の摩耗痕(人工海水中フレッチング試験)



(a) SUS304 基材



(b) SUS304+DLC

図 3-6 人工海水中フレッチング試験における摩擦係数

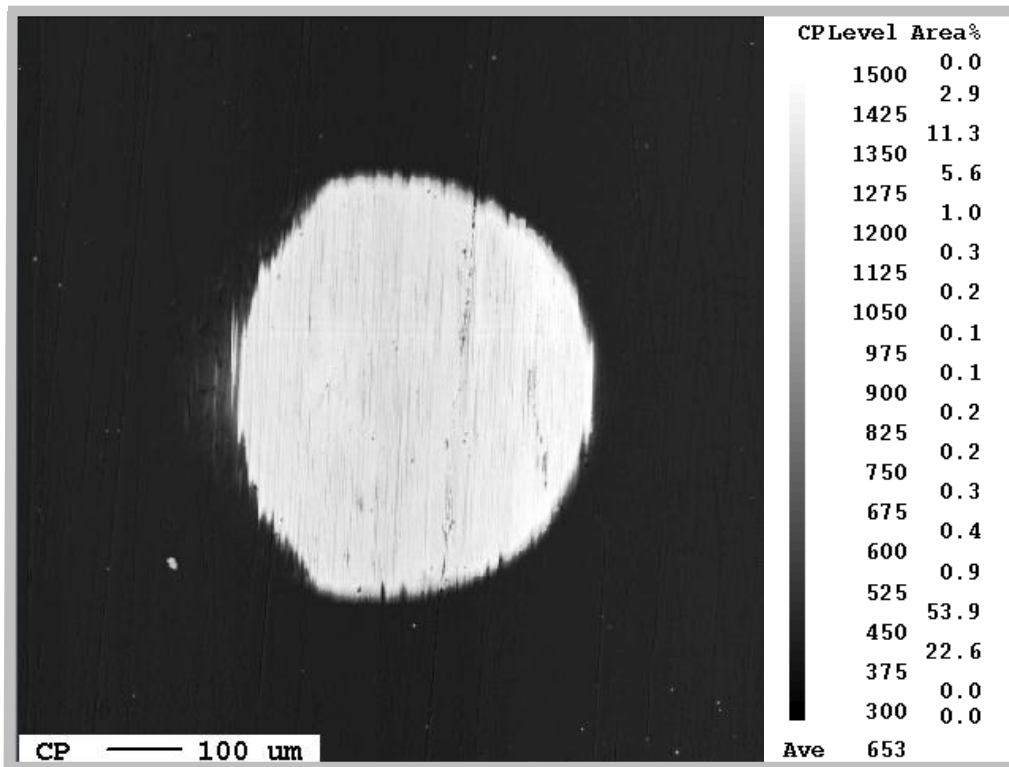


図 3-7(a) 電子顕微鏡画像(SUS304+DLC)

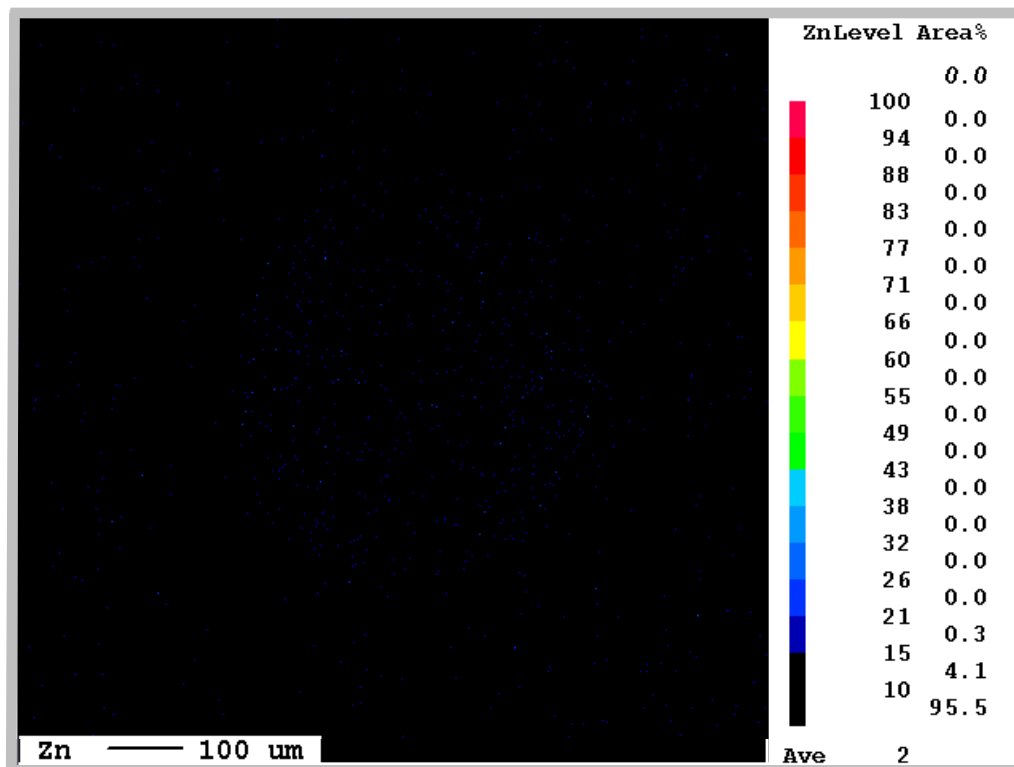


図 3-7(b) Zn の EPMA 画像(SUS304+DLC)

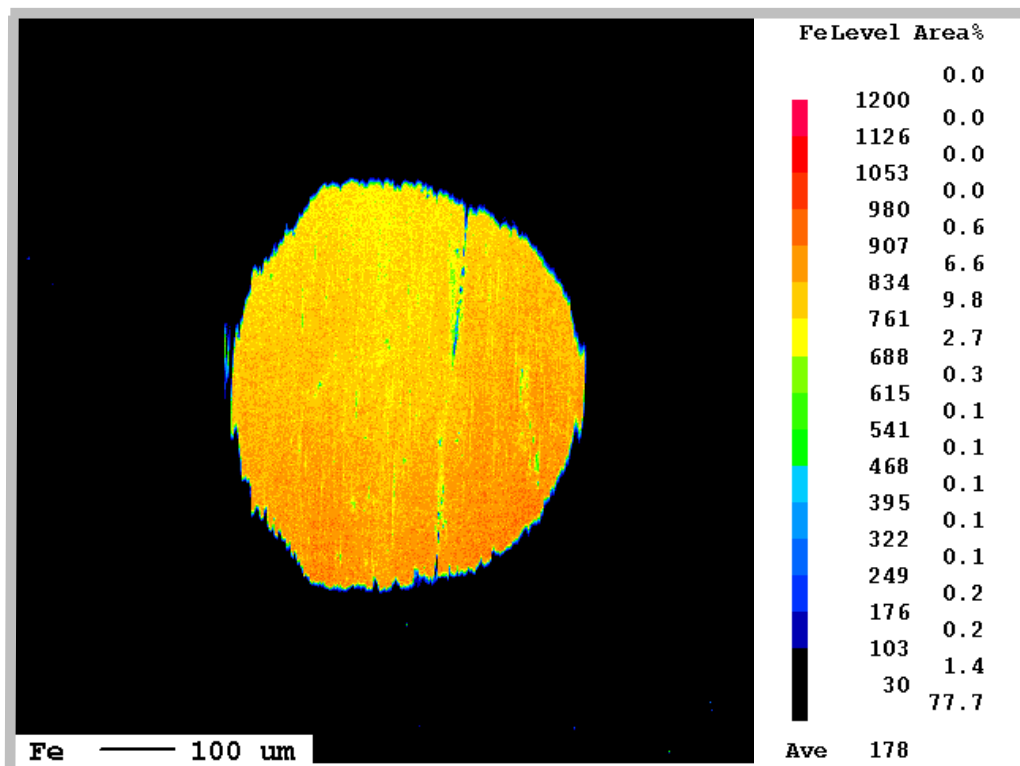


図 3-7(c) Fe の EPMA 画像(SUS304+DLC)

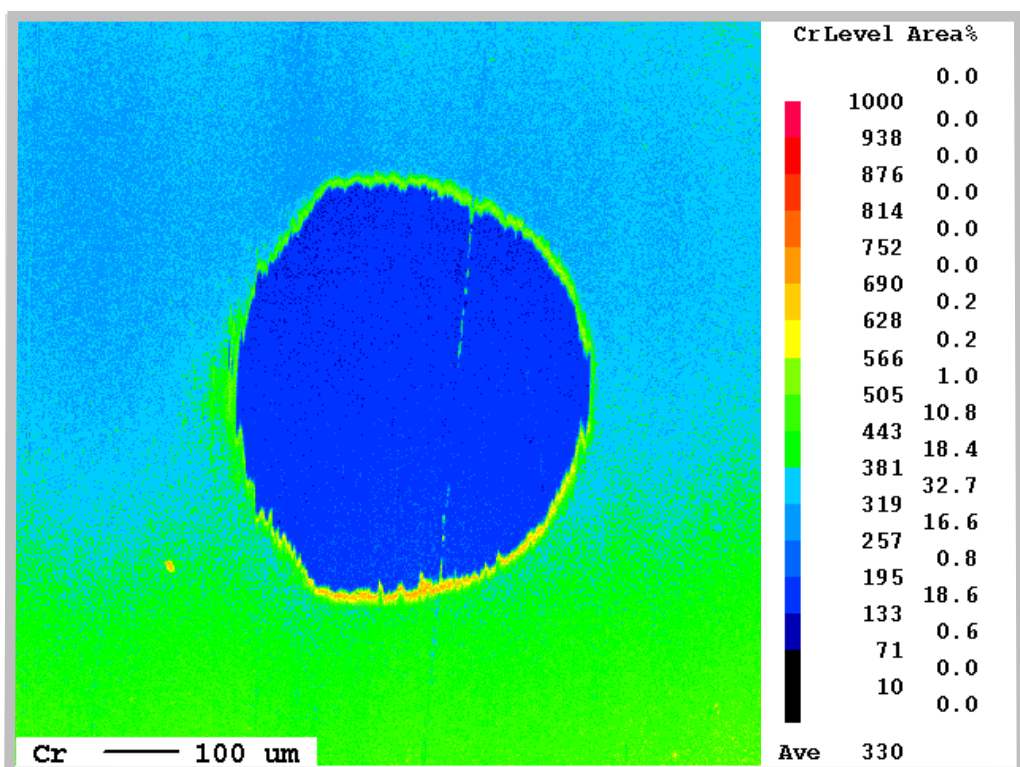


図 3-7(d) Cr の EPMA 画像(SUS304+DLC)

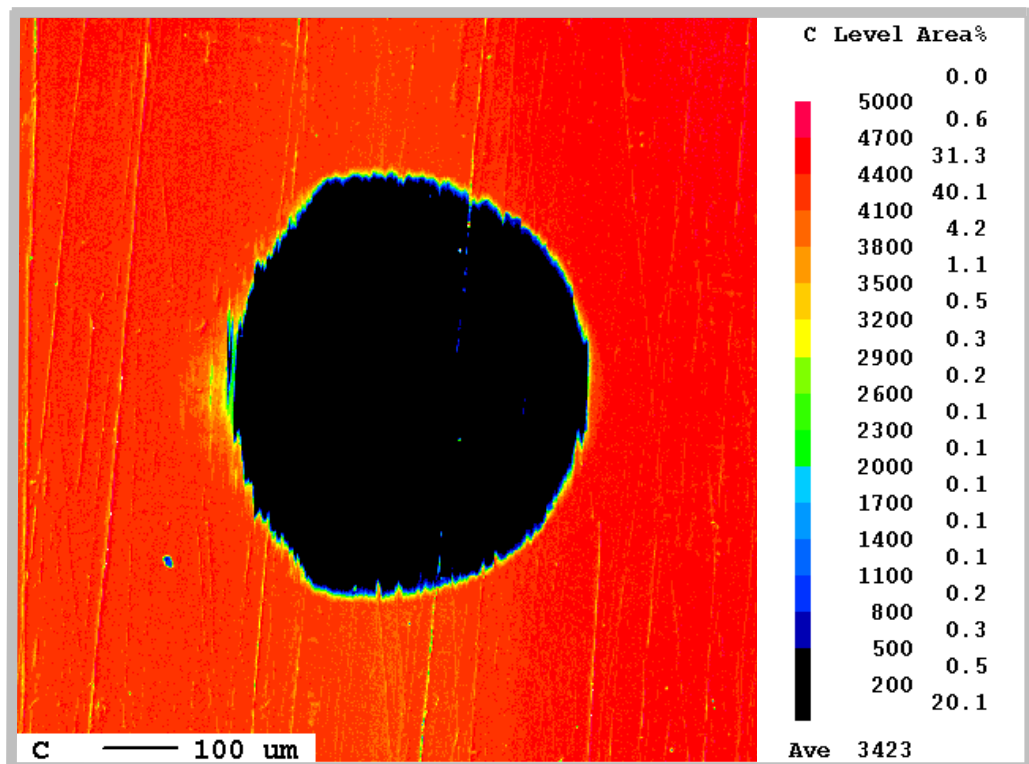


図 3-7(e) C の EPMA 画像(SUS304+DLC)

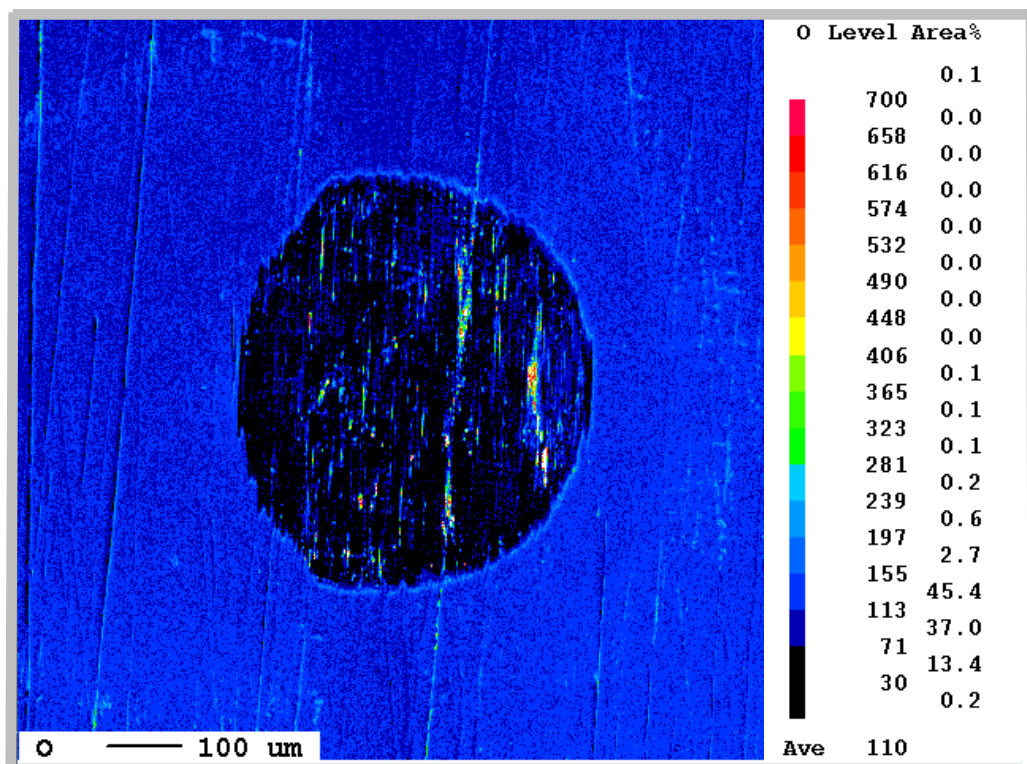


図 3-7(f) O の EPMA 画像(SUS304+DLC)

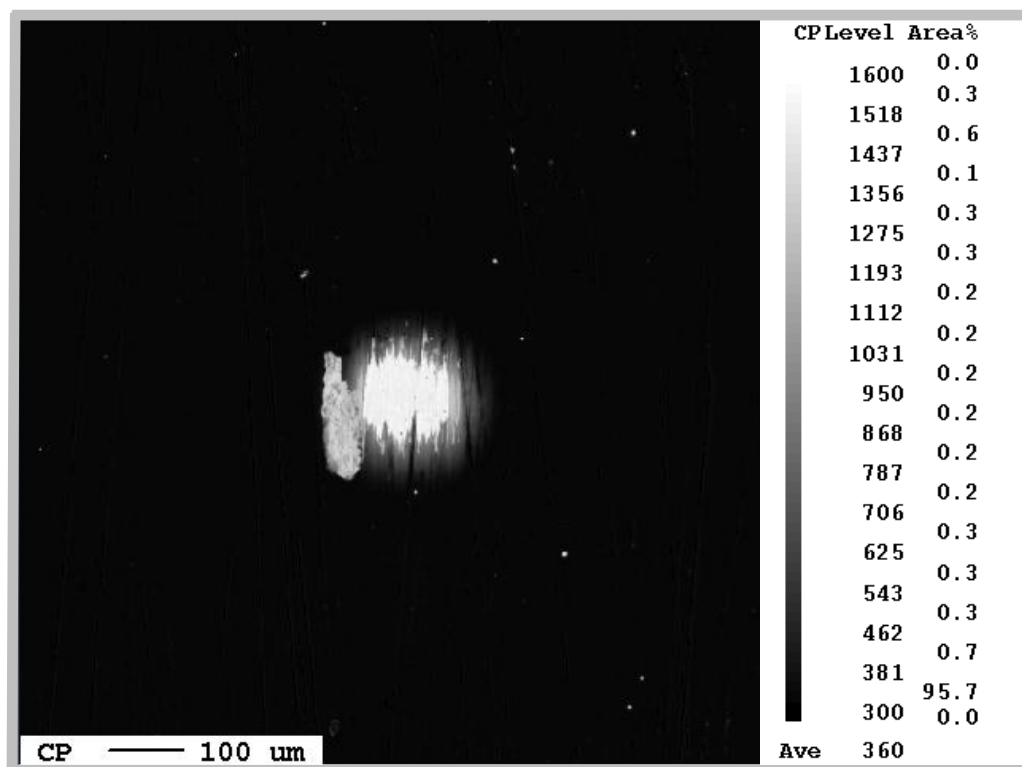


図 3-8(a) 電子顕微鏡画像(SUS304+DLC+Zn)

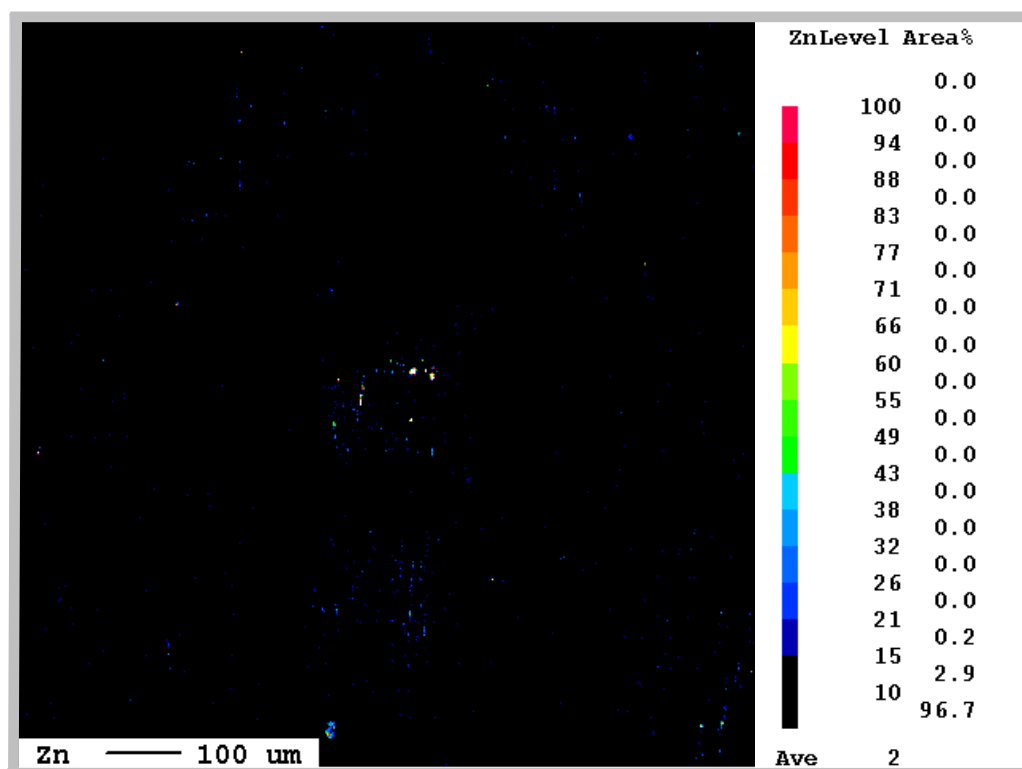


図 3-8(b) Zn の EPMA 画像(SUS304+DLC+Zn)

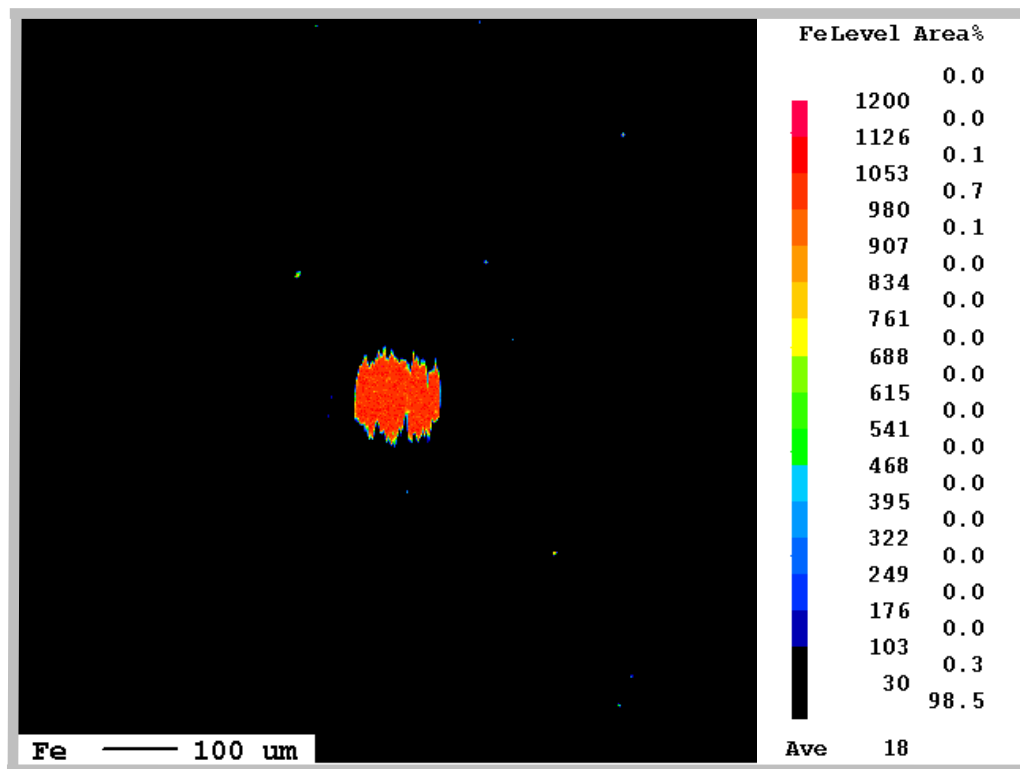


図 3-8(c) Fe の EPMA 画像(SUS304+DLC+Zn)

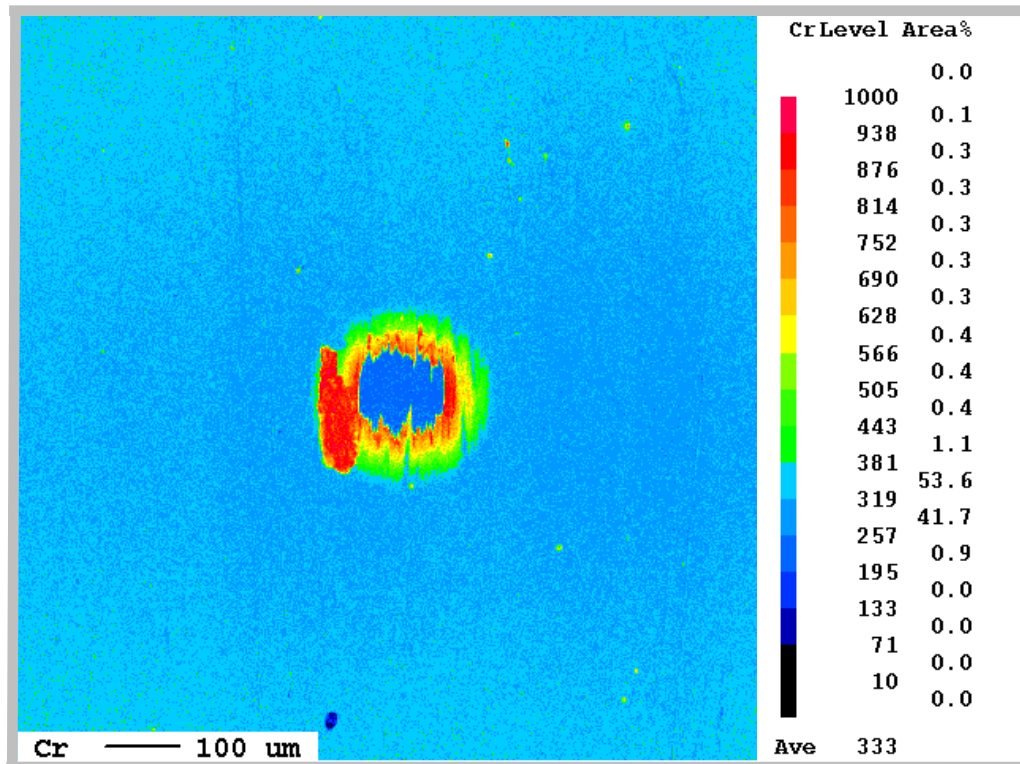


図 3-8(d) Cr の EPMA 画像(SUS304+DLC+Zn)

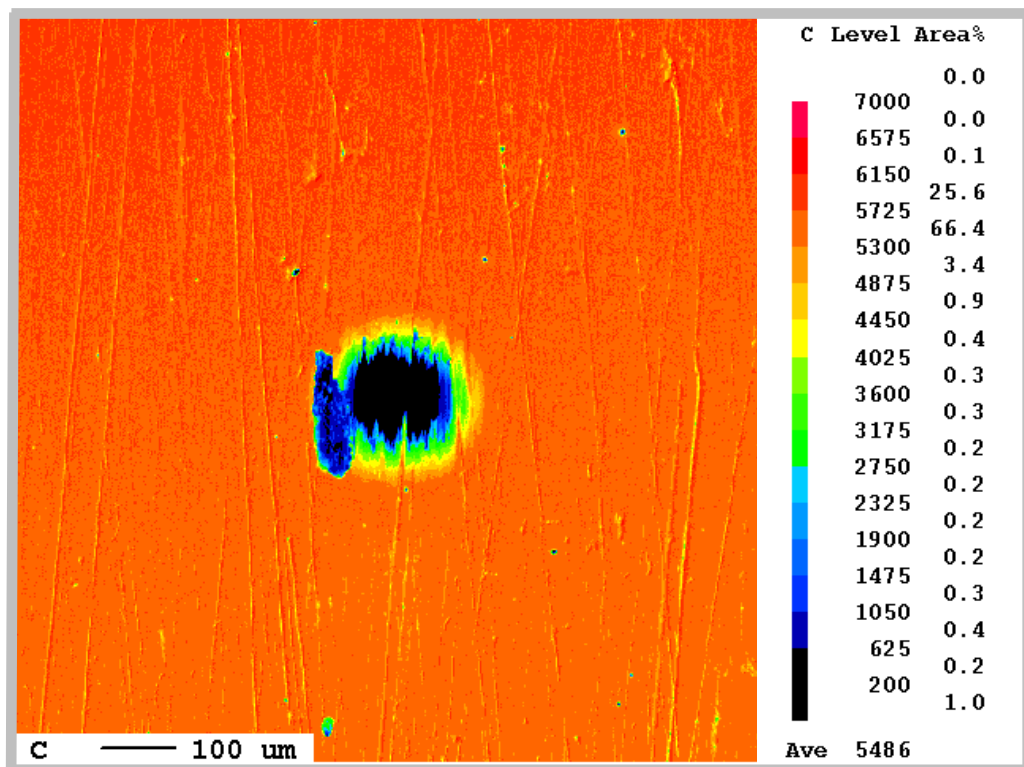


図 3-8(e) C の EPMA 画像(SUS304+DLC+Zn)

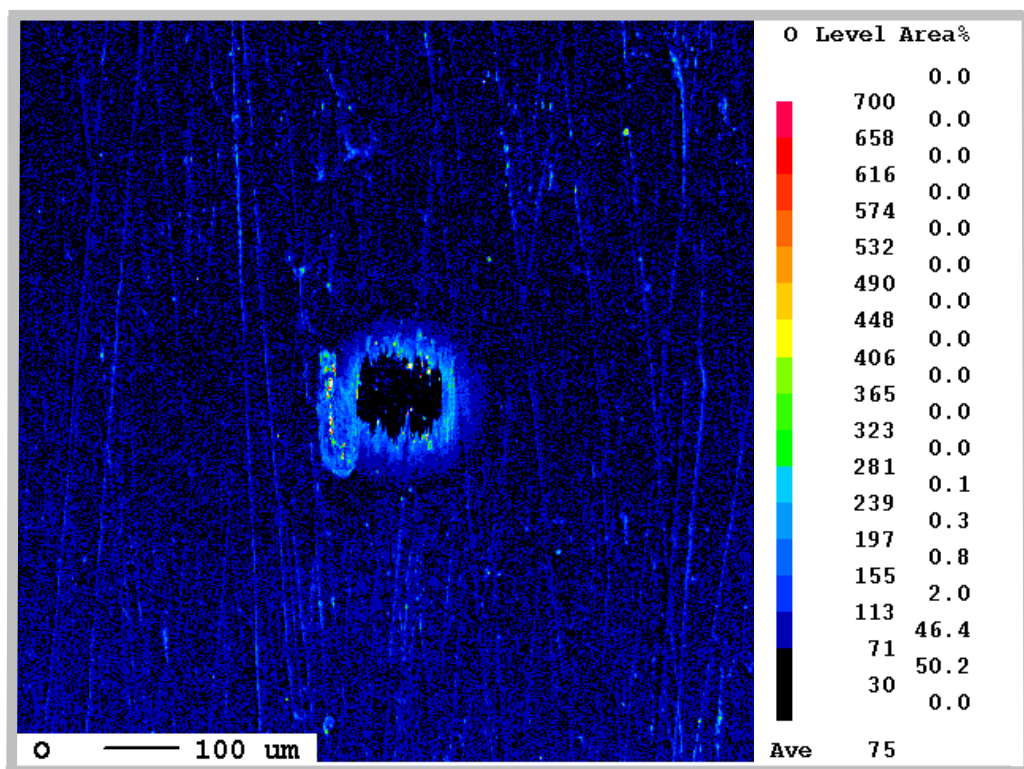


図 3-8(f) O の EPMA 画像(SUS304+DLC+Zn)

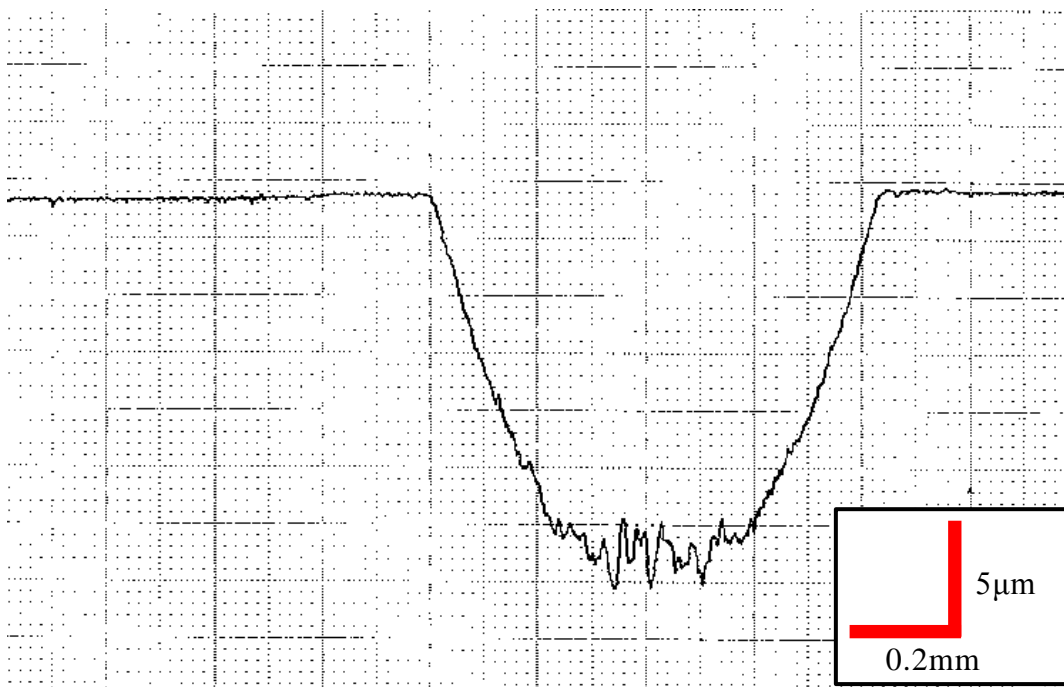
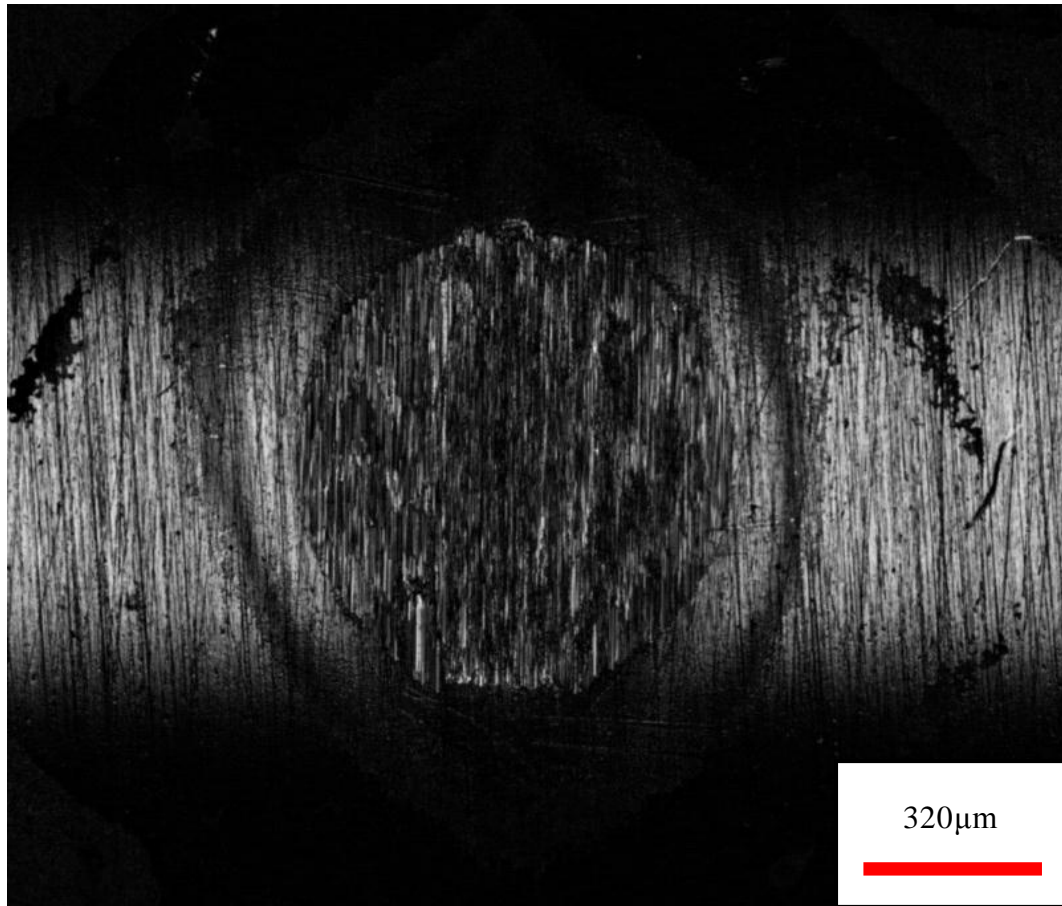


図 3-9(a) 相手材をリン青銅とした場合の SUS304 基材の摩耗痕
(人工海水中フレッチング試験)

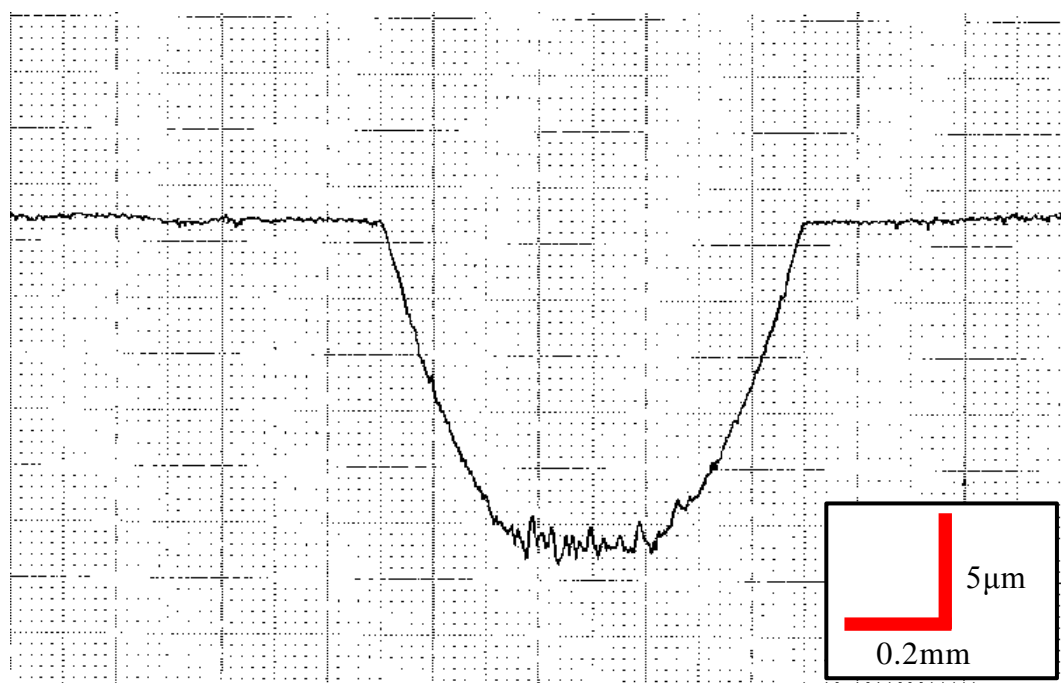
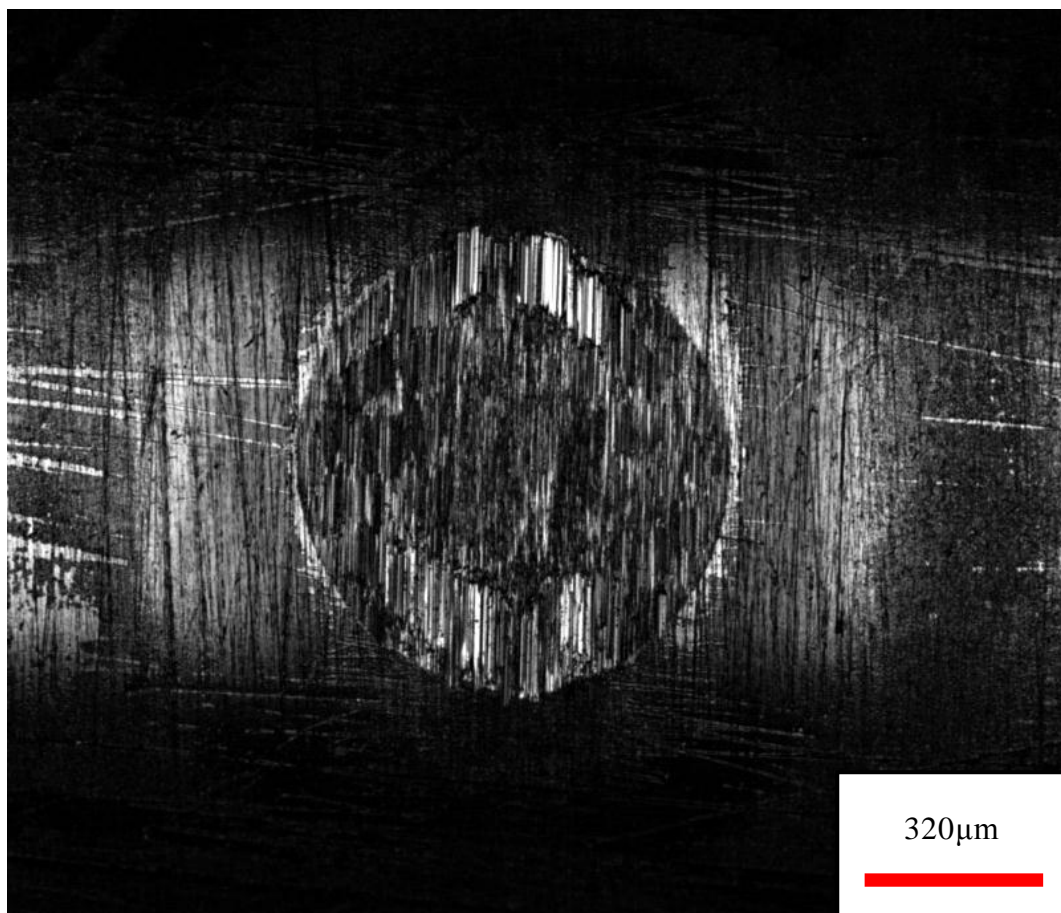


図 3-9(b) 相手材をリン青銅とした場合の SUS304+Zn の摩耗痕
(人工海水中フレッチング試験)

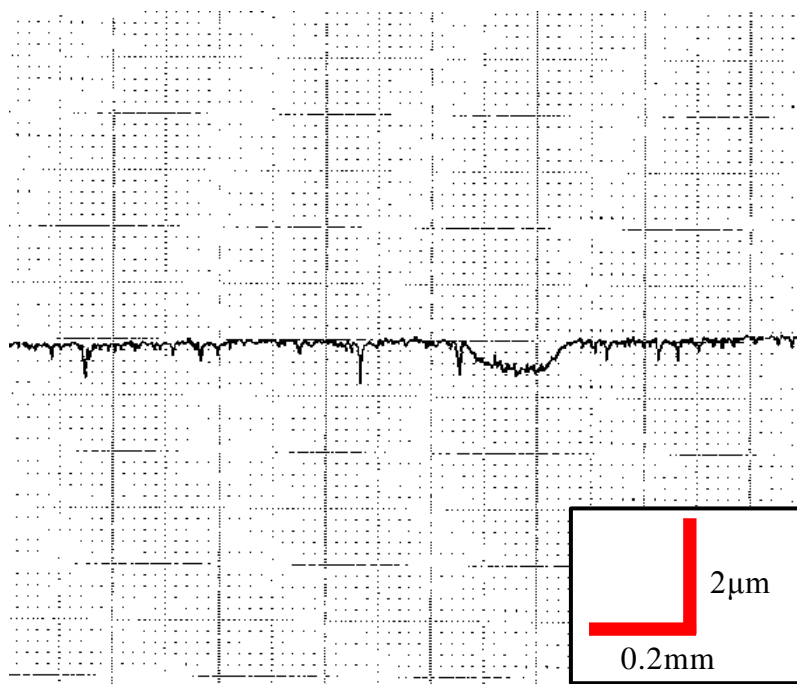
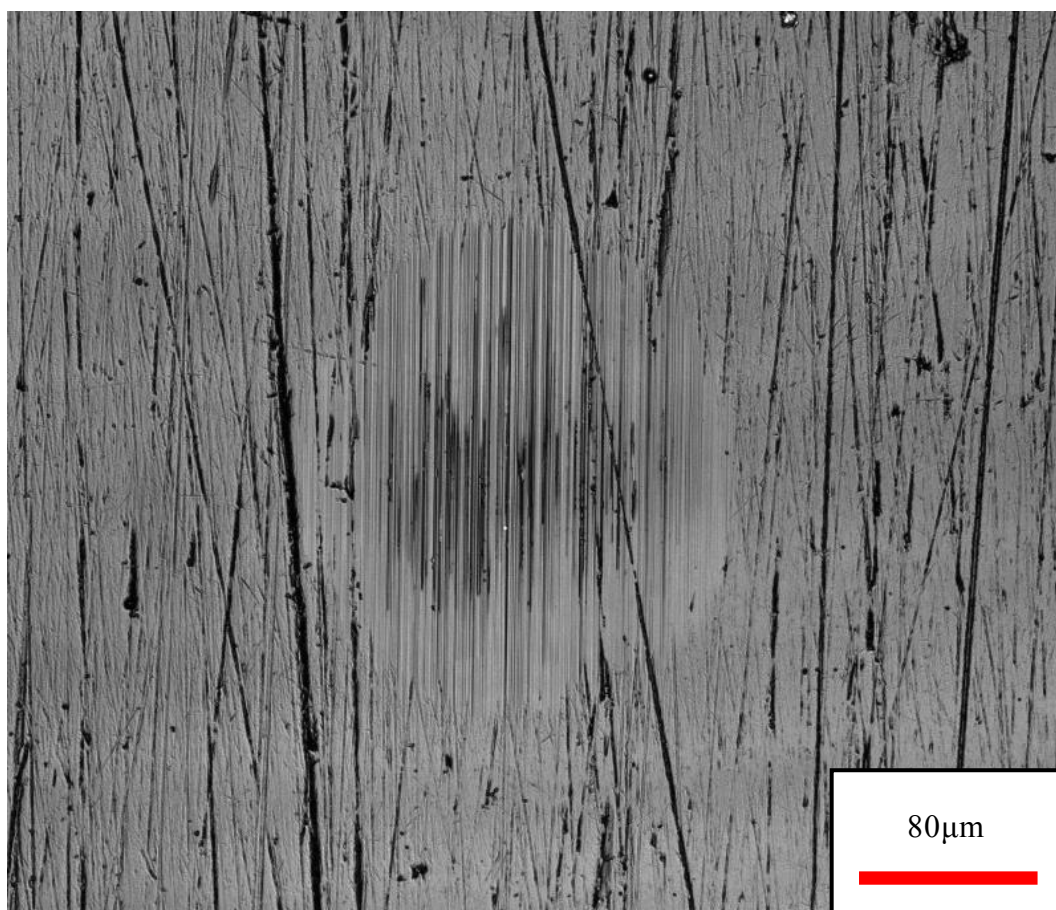


図 3-9(c) 相手材をリン青銅とした場合の SUS304+DLC の摩耗痕
(人工海水中フレッチング試験)

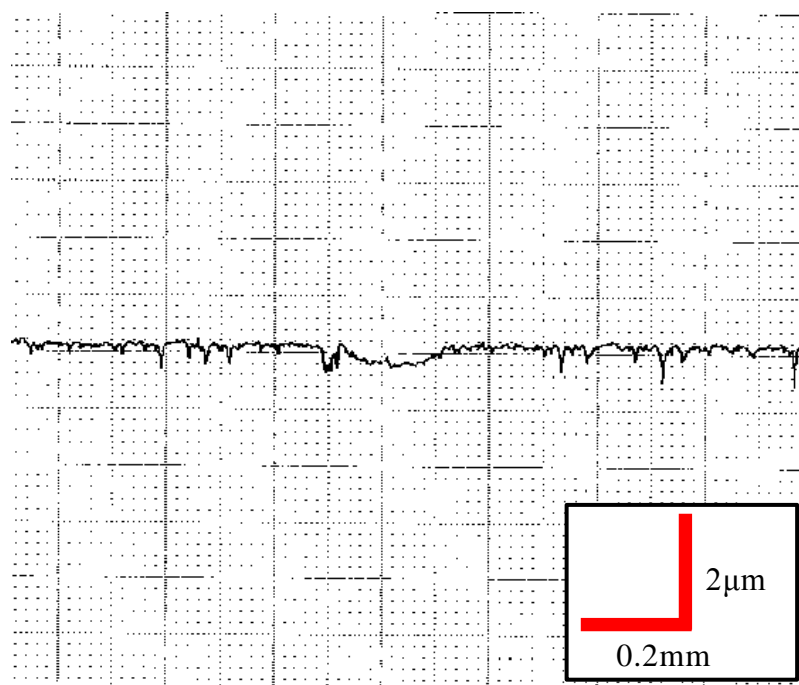
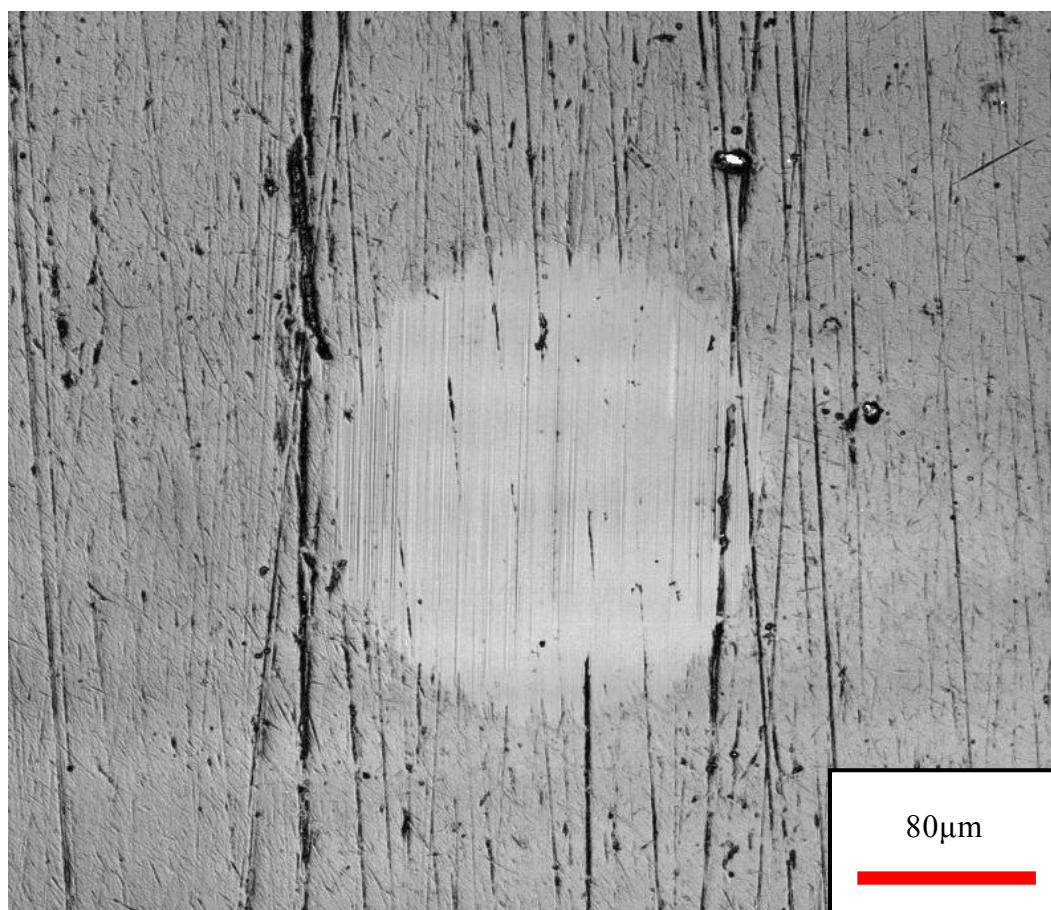
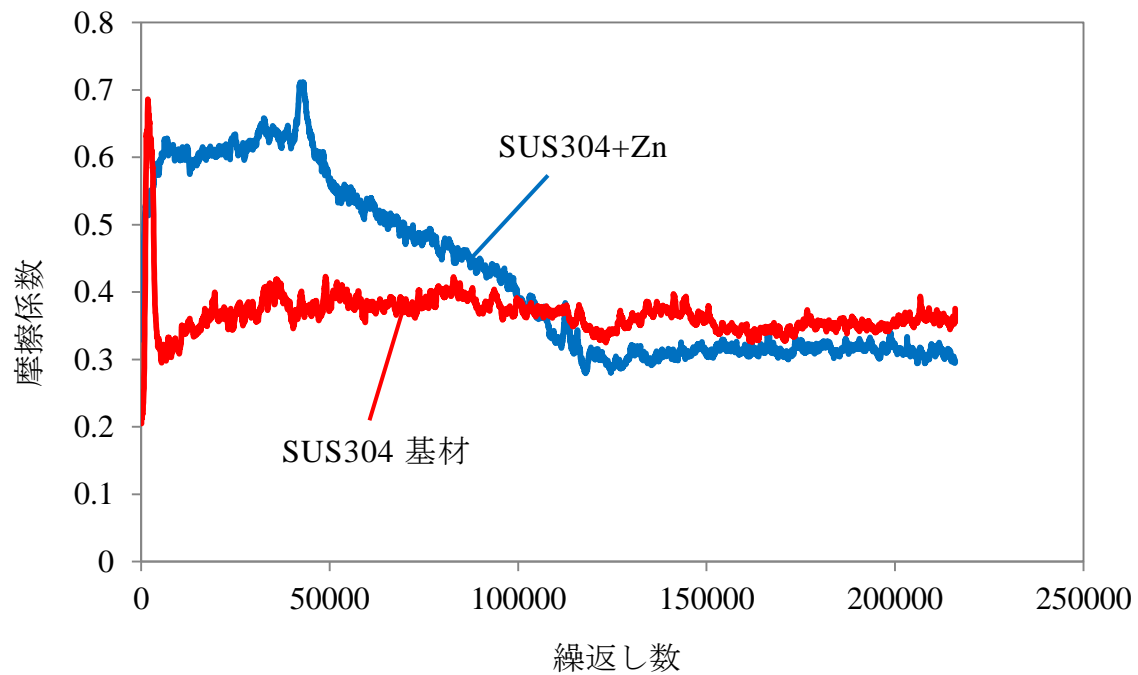
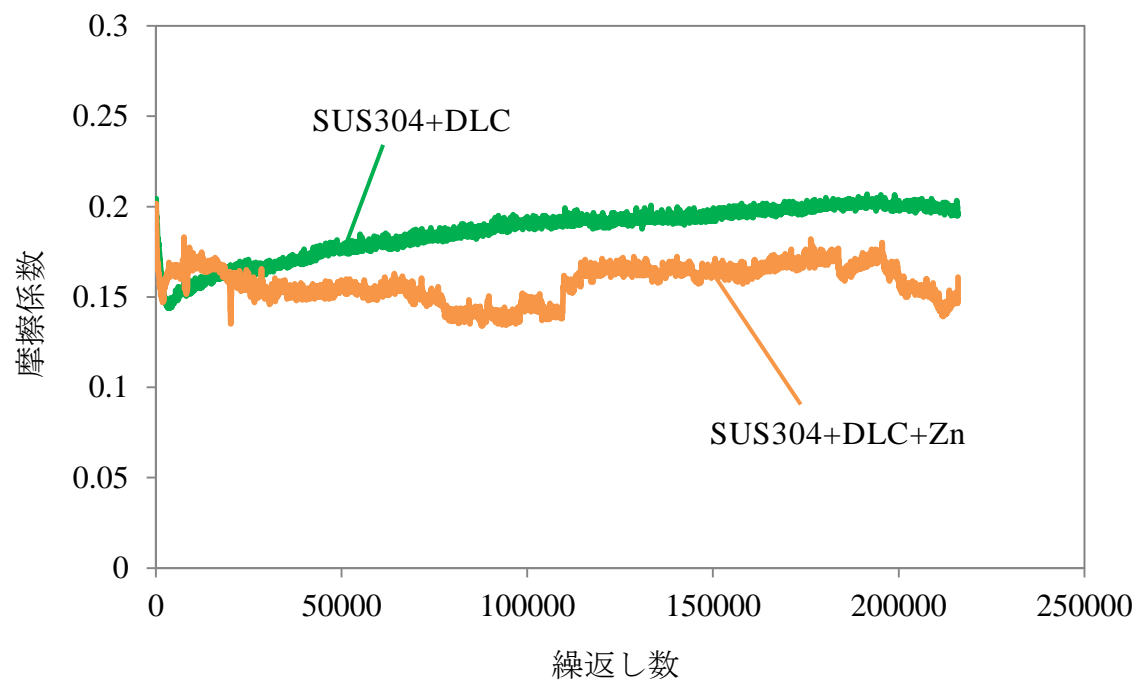


図 3-9(d) 相手材をリン青銅とした場合の SUS304+DLC+Zn の摩耗痕
(人工海水中フレッチング試験)



(a) SUS304 基材



(b) SUS304+DLC

図 3-10 相手材をリン青銅とした場合の人工海水中
フレッチング試験における摩擦係数

第4章 表面改質された炭素鋼に対する摩擦攪拌

第1章でも述べたように、筆者らは DLC 膜の被覆以外に、工業的に多用されている金属材料に対する耐食・耐摩耗・低摩擦特性の付与についても着目している。この実験では、当研究室で開発した摩擦改質装置を用いて摩擦改質を施した試験片を制作し、この試験片を用いて人工海水中で摩耗試験を行うことで、耐摩耗性の評価を行った。

4.1 試験片

改質処理を施す基材として、一般的な炭素鋼の S45C (HV250 程度)を用いた。この S45C に対して、図 4-1 に示す摩擦改質装置を用いて、硬質粉末による表面改質を施した。硬質粉末は、ケイ素(Si)と高速度鋼(HSS)をかさ比で 1 : 9 に混合したものである。本装置は、先の DLC 膜を被覆した試験片の端面に Zn を施した時と同様の、旋盤(モータ出力 : 850W)とミニフライス盤(モータ出力 : 150W)を利用したものである。また、図 4-2 に示すような刃物送り台に、付属のフライスアタッチメントを改造したものを取り付けることにより、刃物台と工具が共に一定速度で移動するようにされている。丸軸と工具が接触する手前を基準に置き、図 4-1 に示した重錘設置台に重りをのせることで工具に一定荷重が加わる。図 4-3 に示す粉末供給部を取り付けることで、粉末を外に飛散することなく一定量供給できるようにしている。粉末供給部の孔は丸軸の径よりわずかに大きく、軸芯を合わせて設置した。

図 4-4 に、改質方法の概要を示す。また本実験における処理条件は、表 1 に示すとおりである。S45C の丸軸を旋盤に、工具をミニフライス盤に取り付け、それぞれ一定速度で回転させる。速度 N_R で回転する丸軸に速度 N_T で回転する工具を一定荷重 W で押し当て、速度 V_T で工具を丸軸に平行移動させる。外部から供給された粉末は工具の回転に沿って工具のらせん状の溝を伝い、工具と丸軸の各回転により工具と丸軸との接触部に送られる。工具と丸軸の接触部は線接触状態にあり、粉末は局所的な高面圧下で丸軸に摩擦される。この過程により粉末は丸軸表面に埋め込まれる、あるいは溶着されることにより改質膜が創成される。なお改質膜創成中は、接触部に粉末の供給が途切れないようにさじを使って粉末を供給し続けた。

硬質粉末による表面改質を行った後、Znピンによる摩擦攪拌処理を施した。摩擦攪拌処理方法の概要を、図4-5に示す。旋盤には表面改質を施した試験片を取り付けた状態で、ミニフライス盤には工具の代わりにZnピン(外径10mm, 内径6mm, 長さ30mm)を取り付け、Znピン円筒端面を試験片丸棒の側面に接触させて摩擦した。押付荷重は約15 N, Znピンの回転速度は2000 rpm, その他の処理条件は粉末による処理条件と同じとした。なお、硬質粉末による摩擦処理時には高温は発生しないが、Znピンによる摩擦攪拌処理時には固体同士の直接接触によって100~150℃の高温が発生する。図4-6に、摩擦攪拌処理時の温度を放射温度計にて測定した様子を示す。図中左上に表記しているSpotは中央にある

十字の中心の温度，Maxは白枠内の最高温度となっている．最も温度の高い部分はSpot 付近の白くなっているところであり，Znピンと試験片の接触面である．その温度は，Maxに表示されている数値から142℃であることがわかる．摩擦攪拌を行った後，表面の粗さを改善するために円錐状の工具をミニフライス盤に取り付け，後処理(油潤滑中でのバニシ仕上)を行った．

4.2 表面の様子

図 4-7 に，S45C への表面改質の工程を示す．Si と HSS の混合粉末で摩擦改質した部分は，黒みを帯びたざらつきのある表面となっている．Zn ピンによる摩擦攪拌処理を施した部分は，全体的に白みを帯びた表面となっている．後処理を行った後の表面は，全体的に光沢をもつようになっている．これらの処理による炭素鋼丸棒の直径の増加は，53 μ m 程度である．図 4-8 に，後処理を行った後に計測した試験片表面の断面曲線の一例を示す．断面曲線では，表面の最大高さ粗さ R_z は 26 μ m 程度となっており，処理前の基材と比べると表面の粗さは増加している．ただし，後処理によって凹凸の凸部は平坦化された状態となっている．改質処理を行った後の表面に対し，EDX による元素分析を行った．その結果を，図 4-9 に示す．図より，Fe の濃度が高い部分は Si の濃度も高くなっていることから，S45C の基材表面には Si が埋入あるいは凝着していることがわかる．Fe と Si の濃度が低い部分では Zn の濃度が高くなっており，Zn は Fe と Si の混合部の間あるいはその上に凝着しているものと考えられる．元素分析を行った後，光学顕微鏡にて表面組織の観察を行い，またマイクロビッカース硬さ試験を行った．その光学顕微鏡による観察結果を図 4-10 に，硬さ試験の結果を図 4-11 に示す．なお，観察面はラッピングを行って表面粗さを改善した後，Zn 部を見やすくするためにピクリン酸でエッチングしてある．図 4-10 における白く丸い部分は HSS であると考えられ，硬さがビッカース硬さで約 1300 となっている．茶色の部分はビッカース硬さが 100 以下となっており，Zn であることがわかる．残りの白みを帯びた平面部は Si と基材の混合部と考えられる．この部分は硬さがビッカース硬さで約 500 となっており，炭素鋼基材の硬さ 250 よりも著しく向上していることがわかる．

改質によって埋め込まれたあるいは凝着した Si と HSS の密着性を確認するために，スクラッチ試験を行った．スクラッチ試験にはダイヤモンド製のヌープ圧子を用い，試験条件は表 2 のようにした．また比較のために，S45C 基材を用いてのスクラッチ試験も行った．スクラッチ試験の方法としては，ヌープ圧子の対角線長手方向と試験片の軸方向とを合わせた後，荷重を加えた状態で試験片の軸方向に向かって圧子をスライドさせた．試験後，スクラッチ痕をレーザー顕微鏡で観察した．観察結果を，図 4-12 に示す．改質を施した S45C のスクラッチ痕は，基材のものと比べて小さいことがわかる．また，HSS 部の方が Si と基材の混合部よりスクラッチ痕が小さいことがわかる．なお，このスクラッチ試験によって Si や HSS の脱落は確認されなかった．このことから，Si や HSS

は基材と強固に密着していることがわかる。

4.3 浸漬試験

本実験に用いた試験片は、S45C の基材(以後、S45C 基材と呼ぶ)と S45C 基材に Si と HSS の混合粉末で表面改質を行った後、Zn ピンで摩擦攪拌処理を施した試験片(以後、S45C 改質材と呼ぶ)の 2 種類である。いずれの試験片も両端面には防腐塗料を施した。浸漬試験には DLC 膜の時と同様に、アクリル製の箱を用い、箱ごとに試験片を 1 個ずつ防腐塗料の施された面を下にして置き、人工海水を上端面が完全に浸漬するまで注いだ。試験時間は、試験中に人工海水が蒸発してしまうことを考慮して、2 週間とした。図 4-13 および図 4-14 に、浸漬試験における各試験片の腐食の進行を示す。S45C の基材は浸漬開始 1 日後には表面に錆が生じ、1 週間後には全体が錆でおおわれている。それに対し、S45C に改質を施した試験片は浸漬開始 1 日後には、錆は生じていないが気泡が発生しており、2 週間経過しても表面にはほとんど変化が見られない。この発生した気泡は、Zn の犠牲防食によって発生した水素であると考えられる。なお図 4-13 と図 4-14 を比較すると改質材の方が表面が粗く、腐食しているように見えるが、これは腐食ではなく、もともと改質処理を行うと表面粗さが大きくなってしまったためである。浸漬試験の後、試験片をアセトン中で超音波洗浄し、表面粗さを計測した。図 4-15 に、各試験片の浸漬試験後の表面粗さを、浸漬前の表面粗さとの比で表した結果を示す。図では、最大高さ粗さ R_z 、算術平均粗さ R_a 、二乗平均平方根粗さ R_q の 3 種類で比較している。図 4-15 より、S45C 基材の浸漬後の表面粗さは R_z 、 R_a 、 R_q のすべてにおいて浸漬前の 3 倍以上となっていることがわかる。それに対して、S45C 改質材の方はそれらの比が 1.1~1.3 程度であり、改質を施すことによる耐食性の向上効果が発揮されていることがわかる。

4.4 往復動摩耗試験

S45C に表面改質を施すことによって、耐摩耗性がどの程度改善するのかを調べるために、往復動摩耗試験を行った。試験環境は人工海水中のほか、比較のために大気中無潤滑と潤滑油中でも行った。評価する試験片は、S45C の基材と S45C に改質を施した試験片のほか、改質材の耐摩耗性を検討するために、基準となる材料として大気中無潤滑と油潤滑中では高周波焼入を行った炭素鋼(S45C : HV650~750, 以下 S45C 焼入材と呼ぶ)を、また人工海水中ではオーステナイト系ステンレス鋼(SUS304 : HV304, 以下 SUS304 基材と呼ぶ)を用いた。試験形態は DLC 膜の試験の時と同様、交差円筒方式による点接触形態とし、摩耗試験における雰囲気は大気中無潤滑、油潤滑中(潤滑油：作動油)、人工海水中の 3 種類とした。試験条件として、荷重は大気中無潤滑と人工海水中では 4.9N、油潤滑中では 49N とし、ストロークは 20mm、繰返し速度は 1Hz、繰返し数は 21600 回(6 時間)一定とした。また相手材には大気中無潤滑と油潤滑中では軸受鋼(SUJ2 : HV760)、人工海水中では耐食性を考慮してマルテンサイト系ステンレ

ス鋼(SUS440C : HV660)を用いた。なお、試験中は摩擦係数を常時計測した。

大気中無潤滑実験で生じた各試験片の摩耗痕の様子と断面形状を図 4-16 に、摩擦係数の経時変化を図 4-17 に示す。摩耗痕の大きさや深さについては、S45C の基材だけでなく焼入れした試験片と比べても、改質を施した試験片の方が小さくなっていることがわかる。しかし、摩擦係数は全体的に改質を施した試験片が最も大きくなっている。摩耗痕が小さいにもかかわらず摩擦係数が大きい理由については、試験片が摩耗しない代わりに相手材が摩耗している可能性が考えられる。そこで、各試験片の相手材の摩耗痕の様子と断面形状を図 4-18 に示す。なお、評価する試験片の断面形状は試験片の軸方向に沿って触針式粗さ計を動かし摩耗痕深さを測定したが、相手材は摩耗痕が長いので軸方向ではなく、軸方向に垂直になるように触針式粗さ計を動かして、摩耗痕の中央付近を測定した。また断面形状の図中の赤い線は、相手材の摩耗前の表面における頂点を示したものである。図 4-18 より、S45C 改質材の相手材の摩耗痕が最も小さくなっていることから、改質を施した材料は相手材への攻撃性がほかの試験片よりも高いことがわかる。相手材について見れば、確かに S45C に改質を施した材料は最も相手材を摩耗させたが、自身の摩耗は S45C 基材や焼入れした材料と比べて著しく軽微であり、全体的な摩耗に関しては改質を施した材料が最も良好であると考えられる。

人工海水中実験で生じた各試験片の摩耗痕の様子と断面形状を図 4-19 に、摩擦係数の経時変化を図 4-20 に示す。S45C 改質材の摩耗痕の大きさや深さは、耐食性のある SUS304 基材と比べても小さいことがわかる。また、摩擦係数については、SUS304 基材が最も大きく最終的に 0.7 程度になっている。S45C 基材は全体を通して約 0.4 ほどであり、S45C 改質材の摩擦係数は、初めの段階では低いが、往復回数 10000 回を超えたあたりから徐々に上昇し、S45C 基材の摩擦係数に漸近している。これらのことから、S45C に改質を施した材料は海水中において耐摩耗性が改善され、またある程度低摩擦特性を発揮するものと考えられる。人工海水中においても、改質を施した材料は摩耗が少ないにもかかわらず、摩擦係数の値は最終的に基材とほぼ同じ程度になった。そこで、無潤滑の時と同様に相手材の摩耗を計測した。各試験片の相手材の摩耗痕の様子と断面形状を図 4-21 に示す。図 4-21 に示すように人工海水中における相手材の損傷は、無潤滑の時とほぼ同様の結果となった。すなわち、S45C に改質を施した材料が最も相手材を摩耗させているが、自身の摩耗はほかの材料に比べて著しく軽微であり、自身と相手材を加えた総摩耗量は改質を施した材料が最も少ないと考えられる。

油潤滑中実験で生じた各試験片の摩耗痕の様子と断面形状を図 4-22 に、摩擦係数の経時変化を図 4-23 に示す。大気中無潤滑実験の時と同様、S45C 改質材の摩耗痕は S45C 焼入材に比べても小さく、肉眼での発見は困難であった。摩擦係数は、S45C 改質材と S45C 焼入材ではほとんど差がなく、0.11 程度である。S45C 基材の摩擦係数は、初期の段階ではほかの二つの摩擦係数よりも大きいですが、徐々

にそれらに近づく挙動をとっている。油潤滑中試験における相手材の様子と断面形状を、図 4-24 に示す。図 4-24 より、どの試験片においても相手材にはほとんど損傷がないことがわかる。

これらの摩耗試験の結果より、S45C に改質を施した材料はどの雰囲気においても、S45C の基材や基準となる材料よりも耐摩耗性が改善されていることがわかった。そこで、改質材の耐摩耗性がどの程度改善されたのかを調べるために、S45C 改質材と S45C 基材の摩耗体積を、基準となる材料との摩耗体積比で表して評価した。摩耗体積比の算出には、まず各試験片の摩耗体積 V を、以下の式によって求めた。

$$V=0.5\pi abh$$

上記の式は摩耗痕の形状を 2 次曲面と仮定して算出した式である。式において、 a と b はそれぞれ摩耗痕の長径と短径の半分であり、 h は摩耗痕の深さである。長径 $2a$ と短径 $2b$ は図 4-25 に示すように、レーザー顕微鏡で観察して求めた。また深さ h は先に示した摩耗痕の断面形状を用いて計測した。上記の式によって得た摩耗体積を、単位荷重、単位すべり距離当たりの摩耗体積と定義されている比摩耗量に換算した。S45C 改質材および S45C 基材の比摩耗量を、基準となる材料の比摩耗量で除すことで、「摩耗体積比」を求めた。各雰囲気中における摩耗体積比を、図 4-26 に示す。図より、いずれの雰囲気においても S45C 基材の摩耗体積比は 1(基準となる材料の摩耗体積比)よりも大きく、基準となる材料よりも耐摩耗性が劣っていることがわかる。一方、S45C 改質材の摩耗体積比は、どの雰囲気においても 1 より小さく、特に海水中の摩耗体積比が非常に小さいことから、S45C 改質材の耐摩耗性は海水中において SUS304 鋼よりも著しく改善されていることがわかる。また、大気中及び油潤滑中においても、高周波焼入を行った炭素鋼より耐摩耗性が改善されている。なお、油潤滑中における S45C 基材の摩耗体積比が著しく大きくなっているが、この理由としては 49N の高荷重および点接触形態のもとで試験を行ったため、未処理の基材ではこの時の面圧に耐えられず、激しい摩耗が生じてしまったものと考えられる。49N もの高荷重で試験を行った理由は、予備試験の結果から油潤滑中では無潤滑・人工海水中と同じ 4.9N で試験を行うと、摩耗痕が非常に小さくなり測定が困難となるため、より高荷重による評価が必要と考えたためである。なお、基準となる材料の比摩耗量を例として挙げると、無潤滑(S45C 焼入材)におけるそれは $6.4 \times 10^{-8} \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{mm})$ 、油潤滑中(S45C 焼入材)におけるそれは $5.9 \times 10^{-12} \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{mm})$ 、人工海水中におけるそれは $1.2 \times 10^{-8} \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{mm})$ である。

4.5 考察

以上の結果より、炭素鋼に硬質粉末および金属ピンによる改質処理を施した試験片の耐食性は、炭素鋼の基材や基準となる材料の耐食性に比べて改善され

ることがわかった．また，耐摩耗性についても改質処理を施した試験片の方が，特に人工海水中において著しく改善されることがわかった．耐食性向上のメカニズムについては，Zn の犠牲防食効果によるものであると考えられる．図 4-9 および図 4-10 に示したように，改質処理を施した試験片には Zn が凝着している．Zn は基材の炭素鋼や混合粉末内の HSS よりもイオン化傾向が高いため，先に溶出して炭素鋼や HSS の溶出を防止する，いわゆる犠牲防食作用を発揮したため，試験片の耐食性が改善されたものと考えられる．なお，本研究では人工海水を用いて試験を行ったが，人工海水は実海水に近い成分を持っているので，実海水中においても本実験と同様の効果が得られるものと考えられる．また，清水(水道水等)中においても Zn による防食効果が発揮されていることを確認している．

耐摩耗性向上のメカニズムとしては，次のようなことが考えられる．改質材には，改質処理によって埋め込まれた HSS の粒子が存在している．HSS は同じく改質処理による Si との混合で強化された基材部に支えられることによって，また Zn ピンによる摩擦撹拌処理時に生じた高せん断とそれに伴う温度上昇によって強固に密着しているものと考えられる．この HSS が摩耗試験時に主に荷重を受け持ち，また Si によって強化された基材部も作用することで，改質材の耐摩耗性が向上したのと考えられる．人工海水中においては，S45C 基材は腐食によって摩耗が促進されたのに対し，S45C 改質材は Zn の犠牲防食によって基材部及び HSS 部の腐食が抑制され，また基材と HSS の密着性が低下することがなかったため，良好な耐摩耗性を発揮したのと考えられる．

摩擦係数に関しては，無潤滑において S45C 改質材は基材や基準となる材料に比べて摩擦係数が大きくなっているが，人工海水中においては S45C 改質材の摩擦係数が最も小さくなっている．これは，人工海水中において Zn が徐々に溶け出すことにより摩擦低減効果が発揮されたのと考えられる．本研究では，比較的短時間で摩耗試験を行ったが，Zn が海水中にすべて溶け出して消失してしまうと耐食性，耐摩耗性，および摩擦低減効果も消失してしまうものと考えられる．なお，耐摩耗性向上の効果は，Si と HSS の混合粉末による改質層の寿命にも左右されると考えられる．そのため，改質による効果を長時間発揮するためには，さらに検討を行う必要がある．例えば，犠牲陽極となる Zn を長時間海水中で使用するために，大きな塊とした状態で摩擦材に固定する，あるいは Zn の犠牲防食以外にもカソード防食を並行して行うなどの対策が必要となると考えられる．

4.6 まとめ

S45C に Si と HSS の混合粉末を用いて摩擦改質を行い，その上から Zn ピンによる摩擦撹拌処理を施した試験片を用いて耐食・耐摩耗性の評価を行った．その結果，以下のようなことがわかった．

- 1) S45C に改質を施した材料は人工海水中において，良好な耐食性を示す．

- 2) S45C に改質を施した材料は人工海水中において、優れた耐摩耗性を示す。
また無潤滑や油潤滑中においても、高周波焼入れした S45C よりも高い耐摩耗性を示す。
- 3) S45C に改質を施した材料は人工海水中において、摩擦低減効果を発揮する。

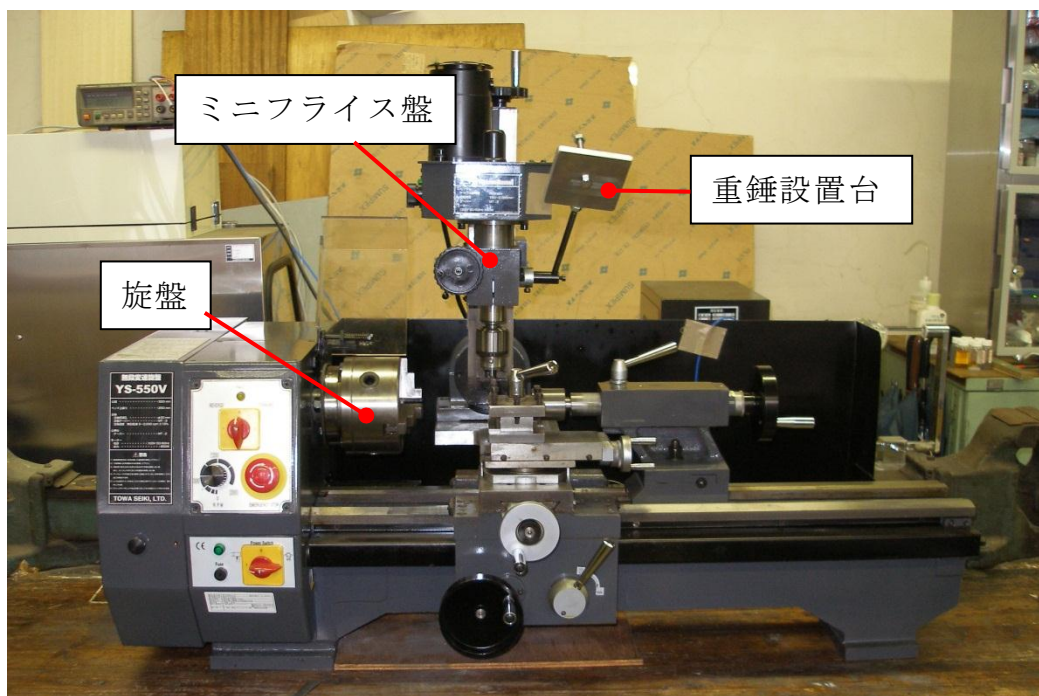


図 4-1 摩擦改質装置の概要

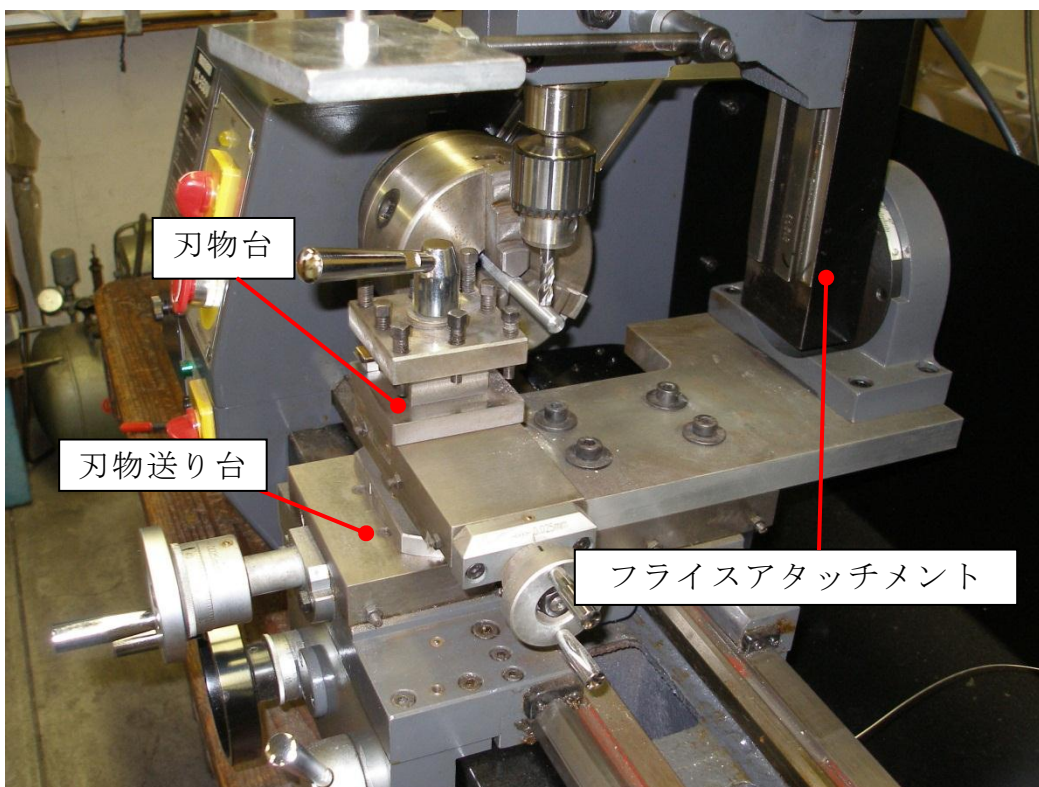


図 4-2 刃物送り台付近の様子

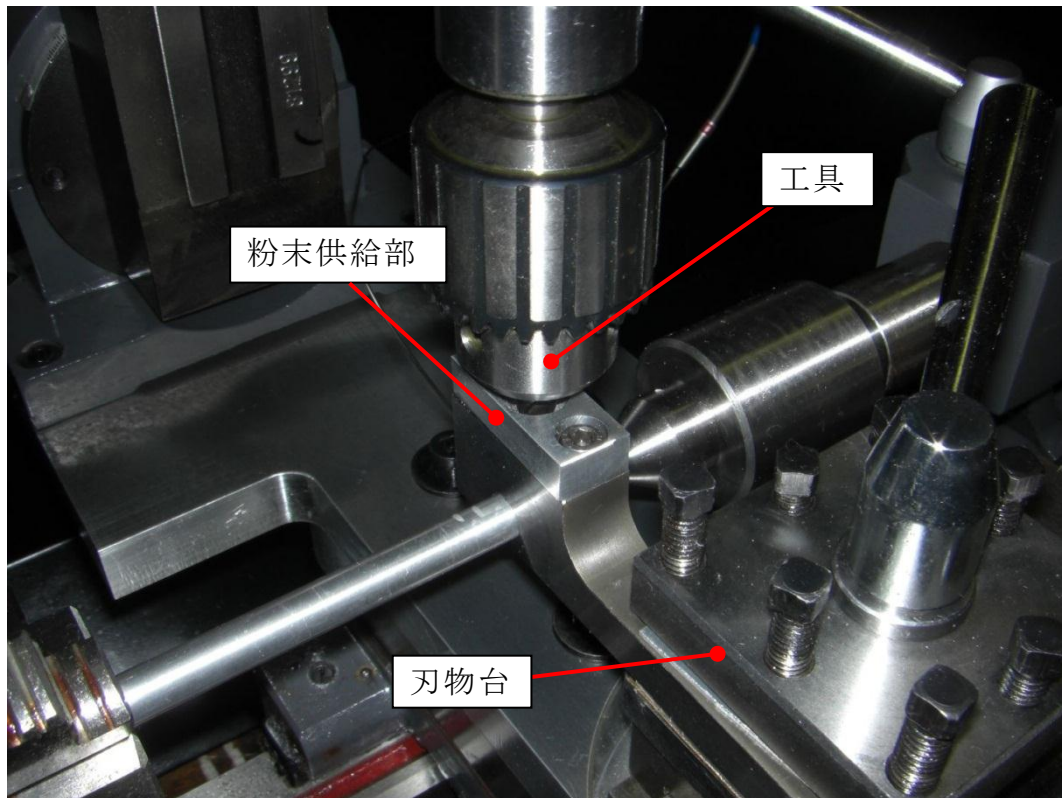


図 4-3 粉末供給部

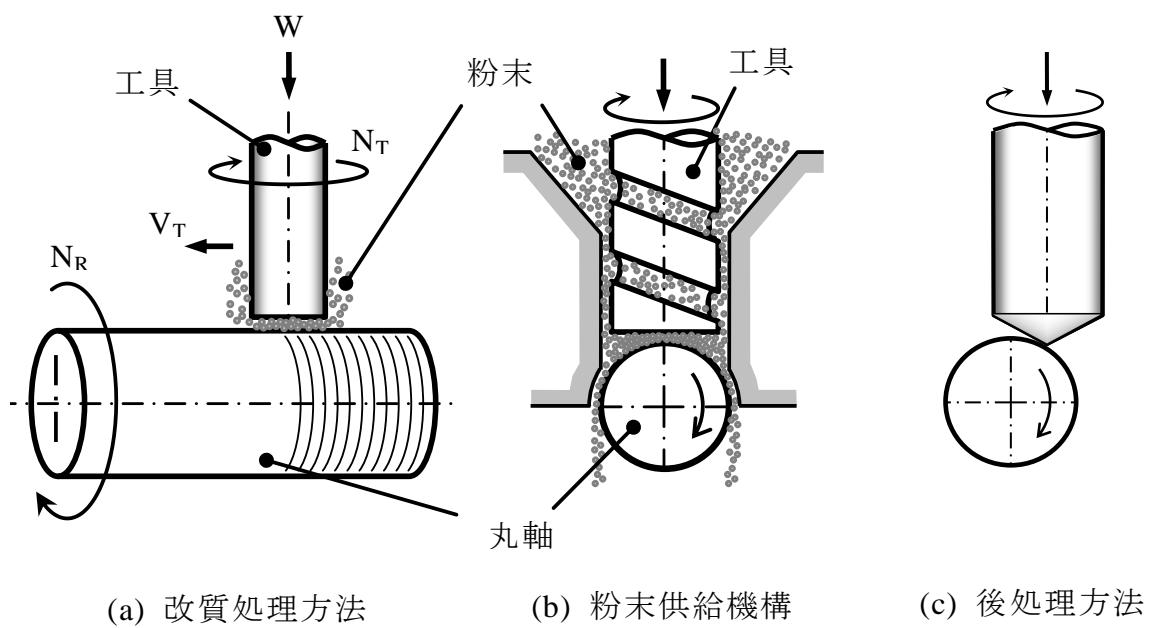


図 4-4 改質方法の概要

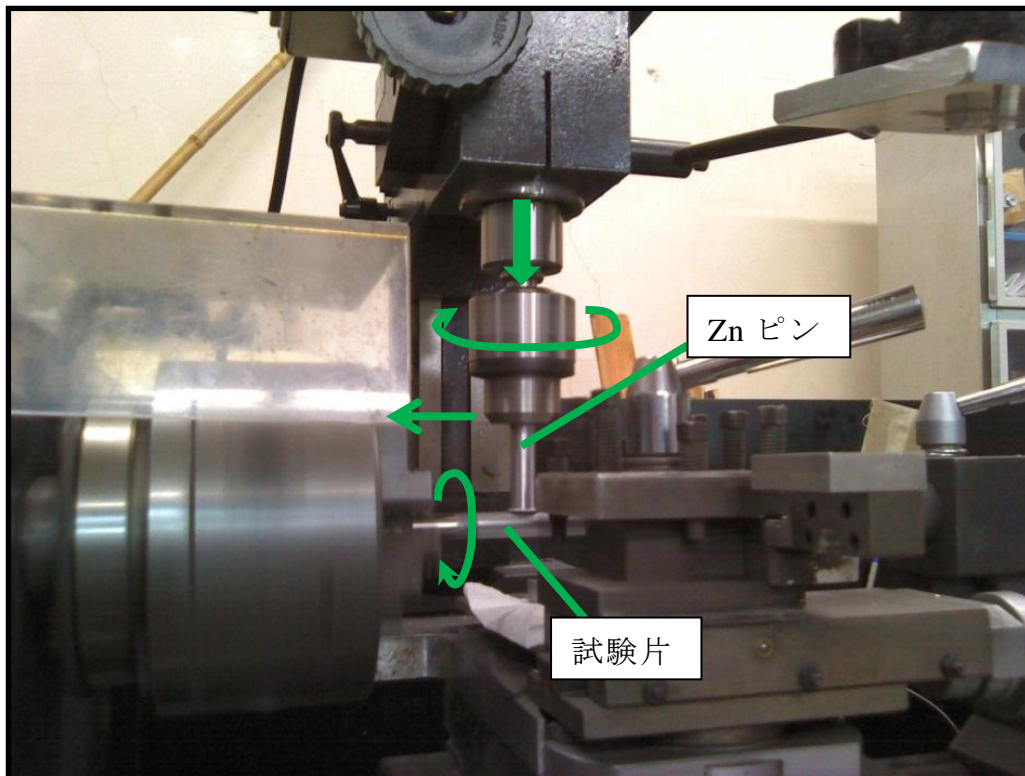


図 4-5 摩擦攪拌処理方法の概要

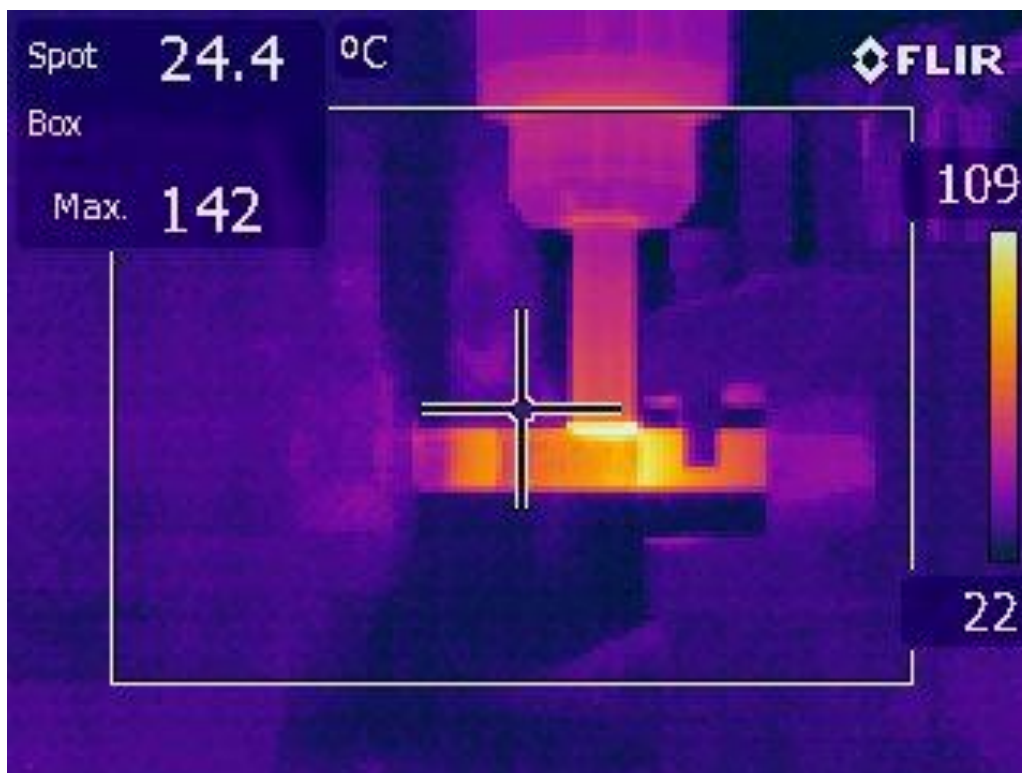


図 4-6 放射温度計による接触面の温度画像

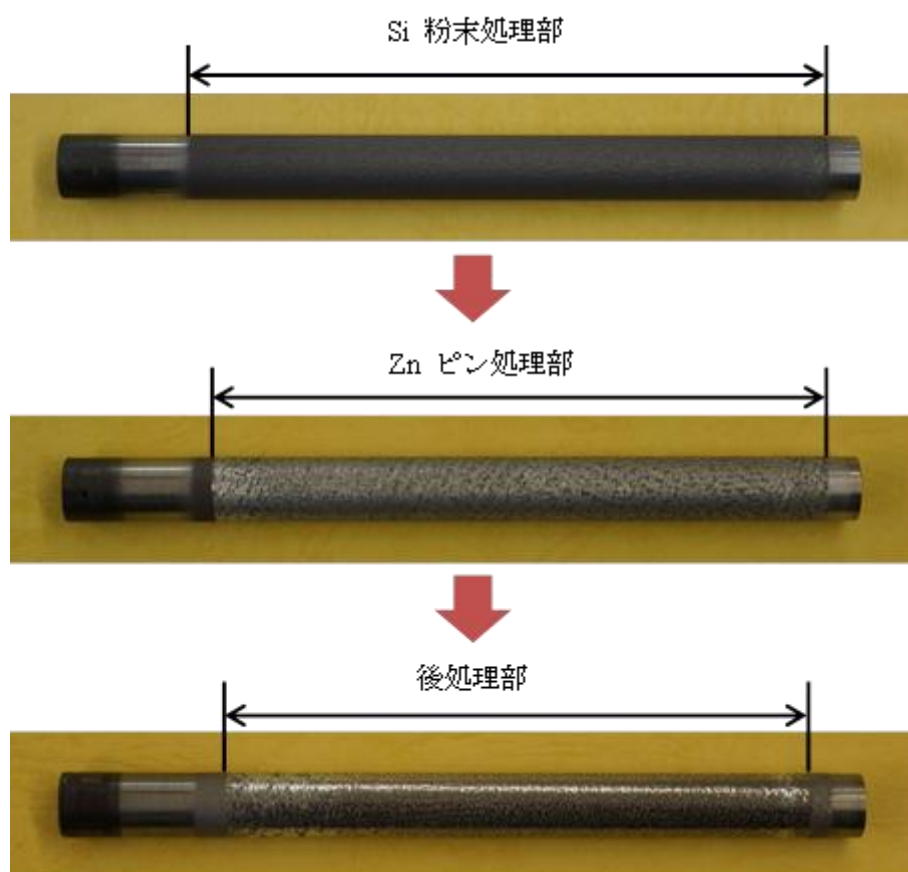


図 4-7 S45C への表面改質の工程

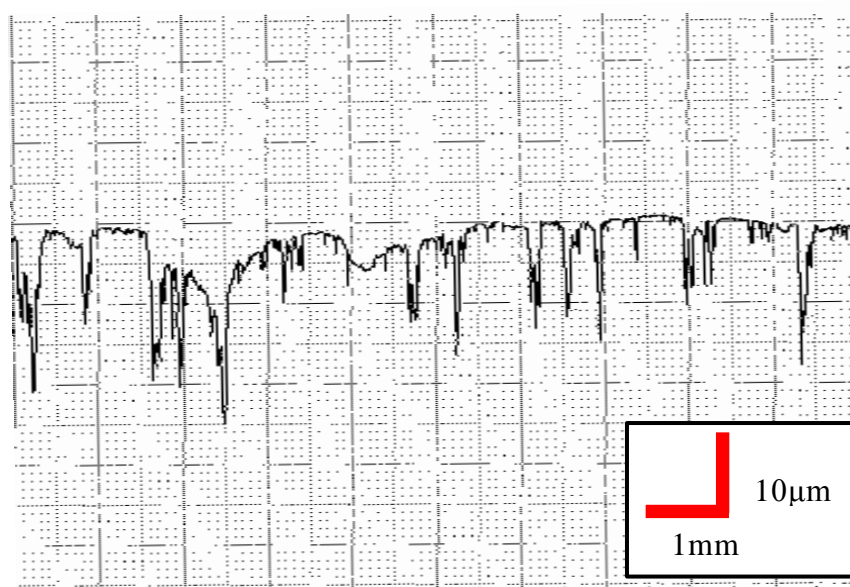


図 4-8 試験片表面の断面曲線の一例

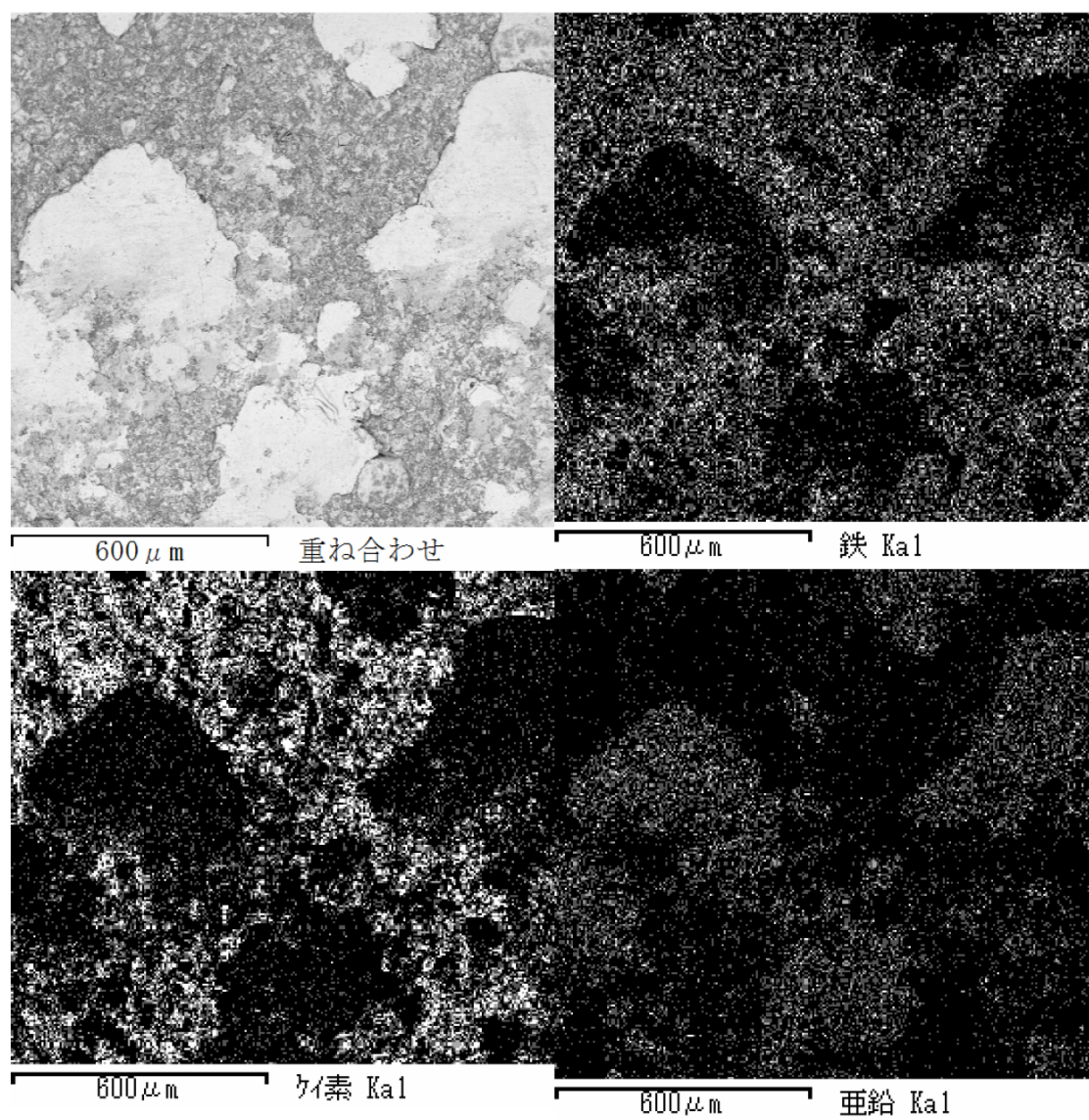


図 4-9 S45C 改質材表面の EDX 分析結果

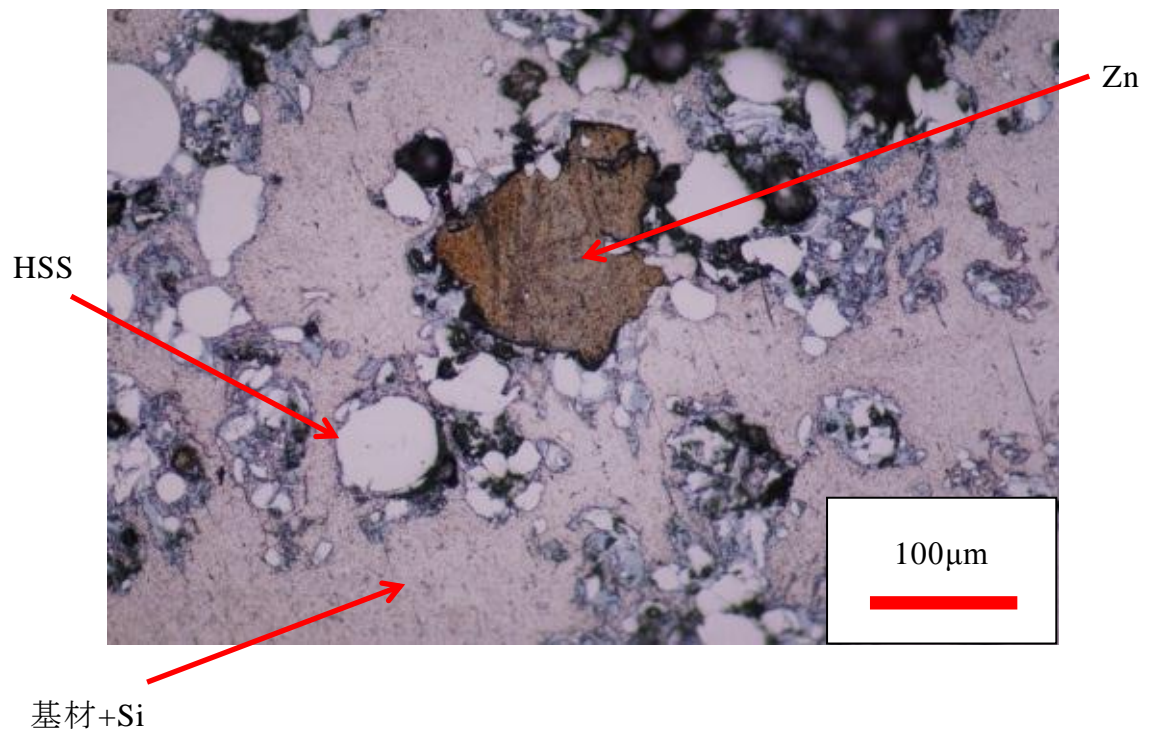


図 4-10 表面改質処理を施した S45C の表面組織

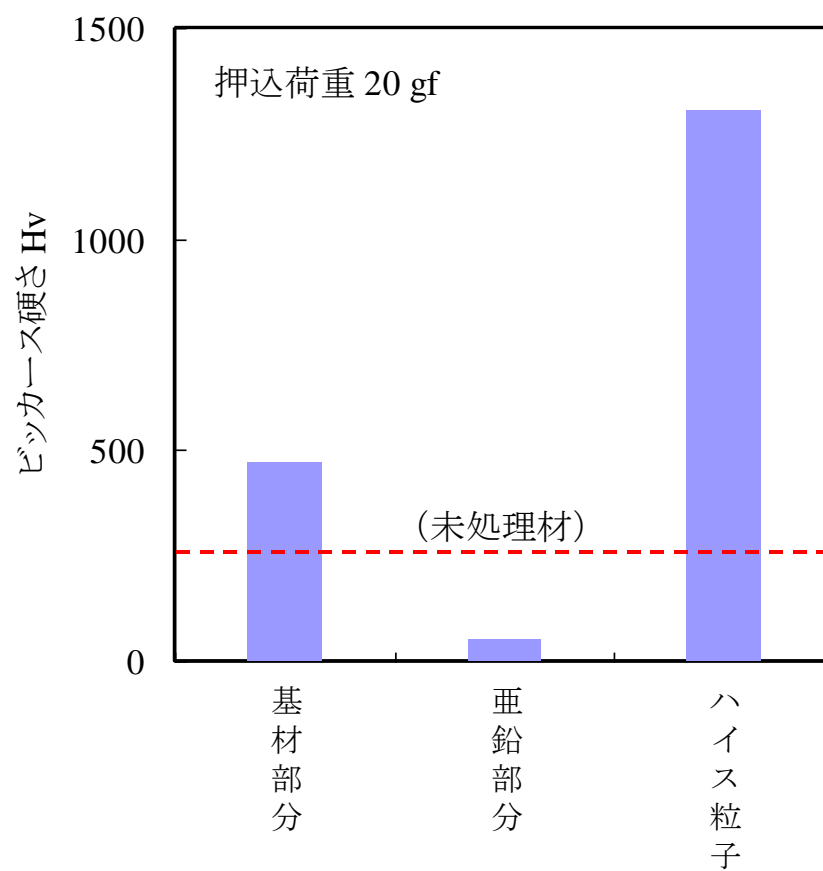
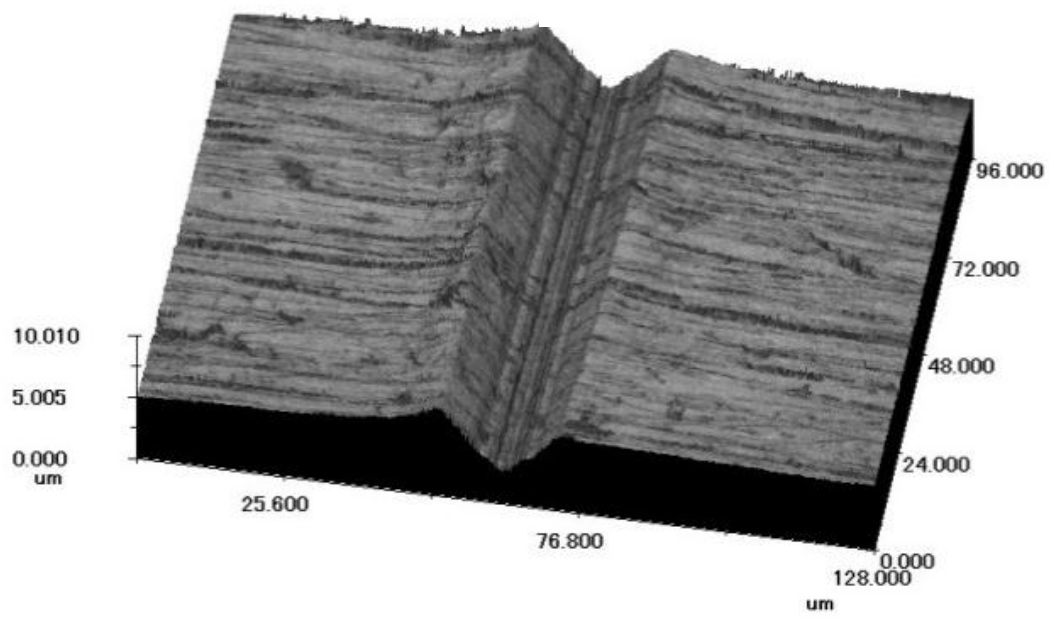
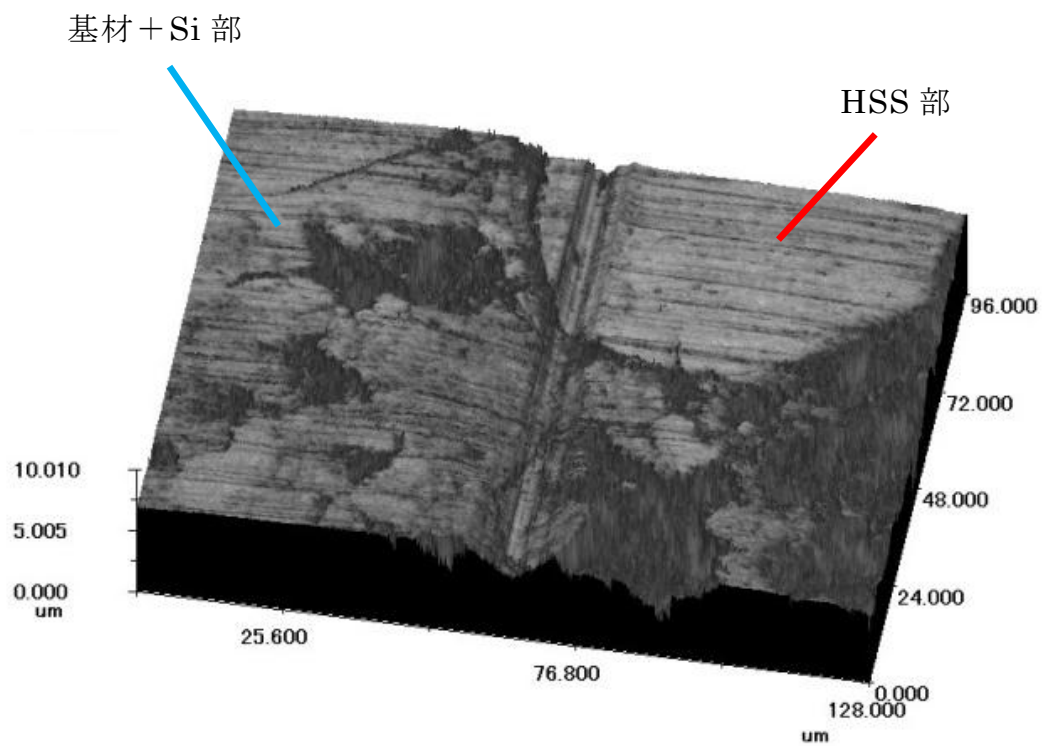


図 4-11 S45C 改質材表面の硬さ

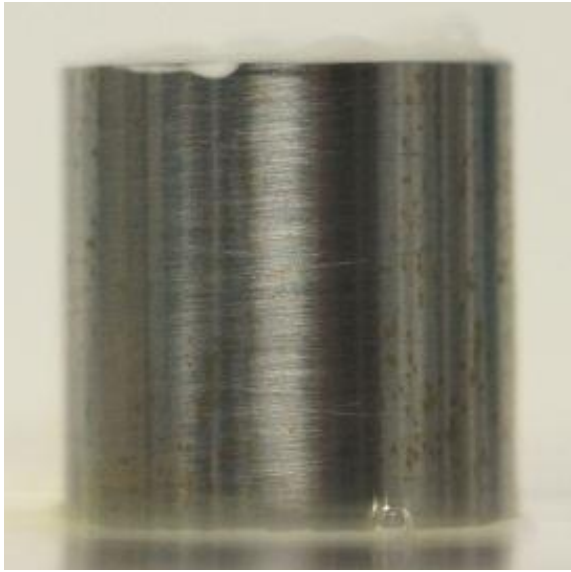


(a) S45C 基材

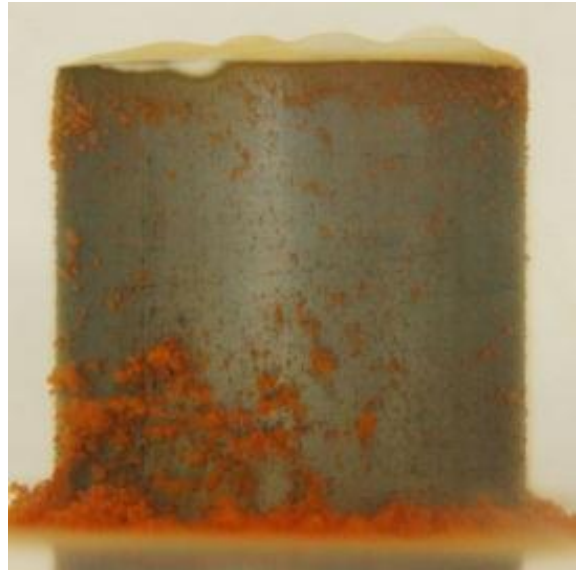


(b) S45C 改質材

図 4-12 スクラッチ試験の結果



(a) 浸漬開始直後



(b) 浸漬開始 1 日後

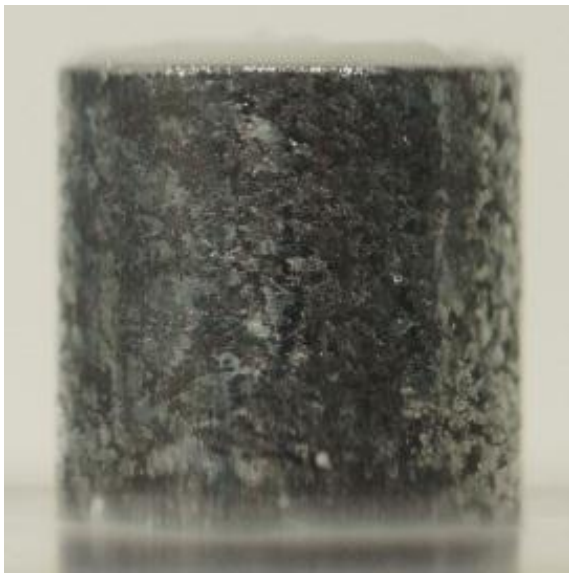


(c) 浸漬開始 1 週間後

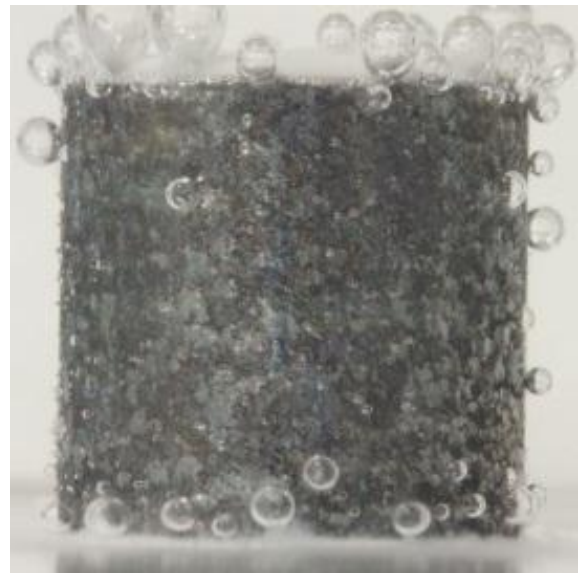


(d) 浸漬開始 2 週間後

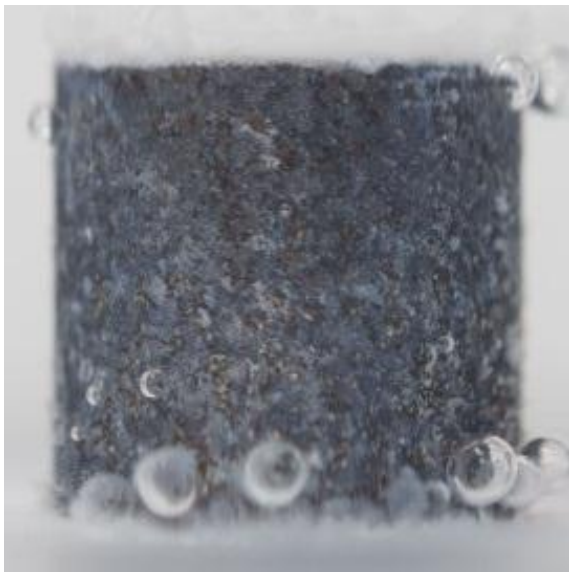
図 4-13 S45C 基材の浸漬試験結果



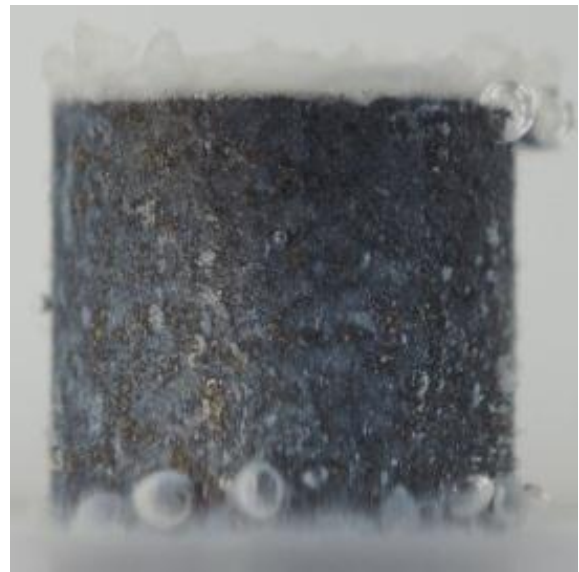
(a) 浸漬開始直後



(b) 浸漬開始 1 日後



(c) 浸漬開始 1 週間後



(d) 浸漬開始 2 週間後

図 4-14 S45C 改質材の浸漬試験結果

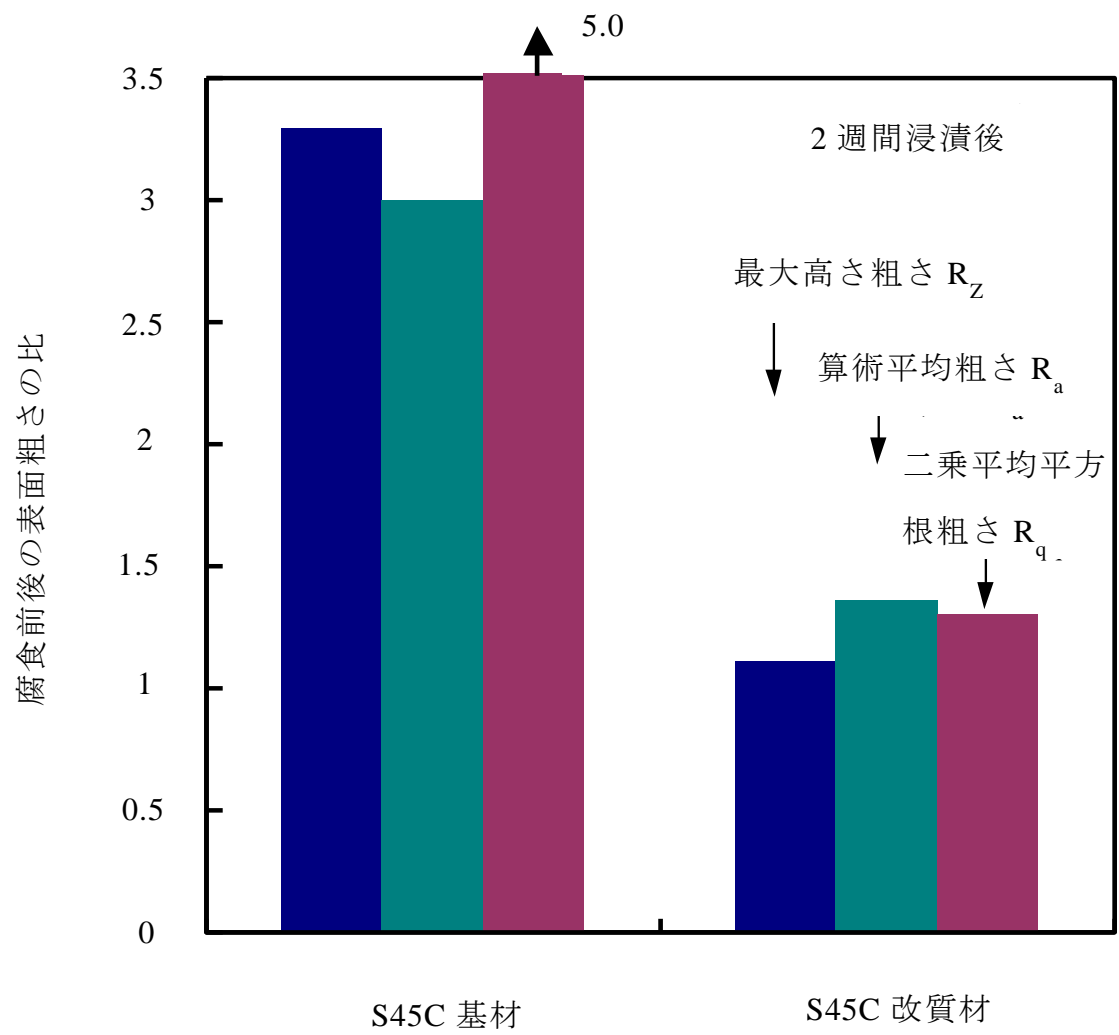


図 4-15 腐食前後の粗さの比

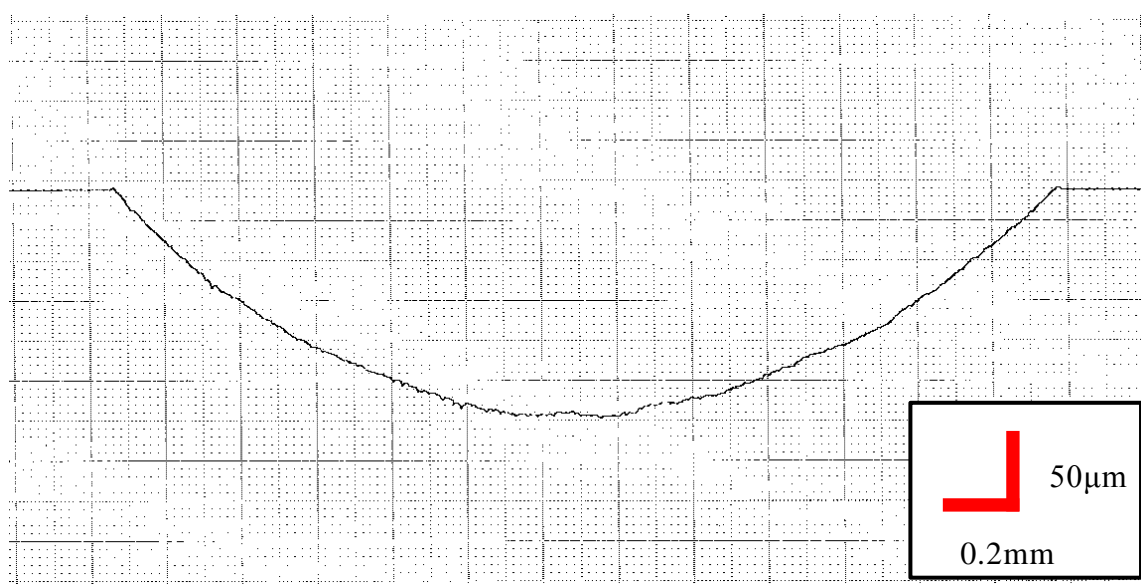
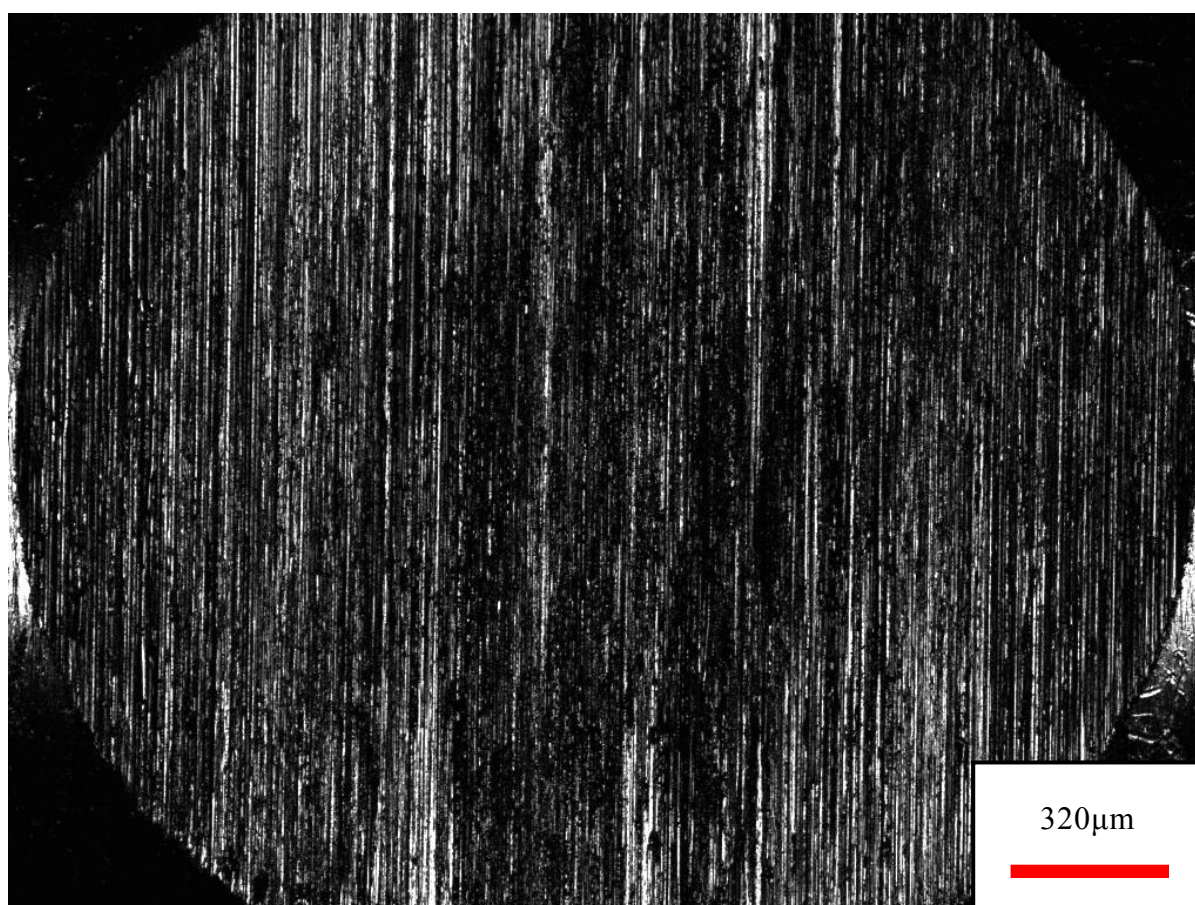


図 4-16(a) S45C 基材の摩耗痕(大気中無潤滑往復動試験)

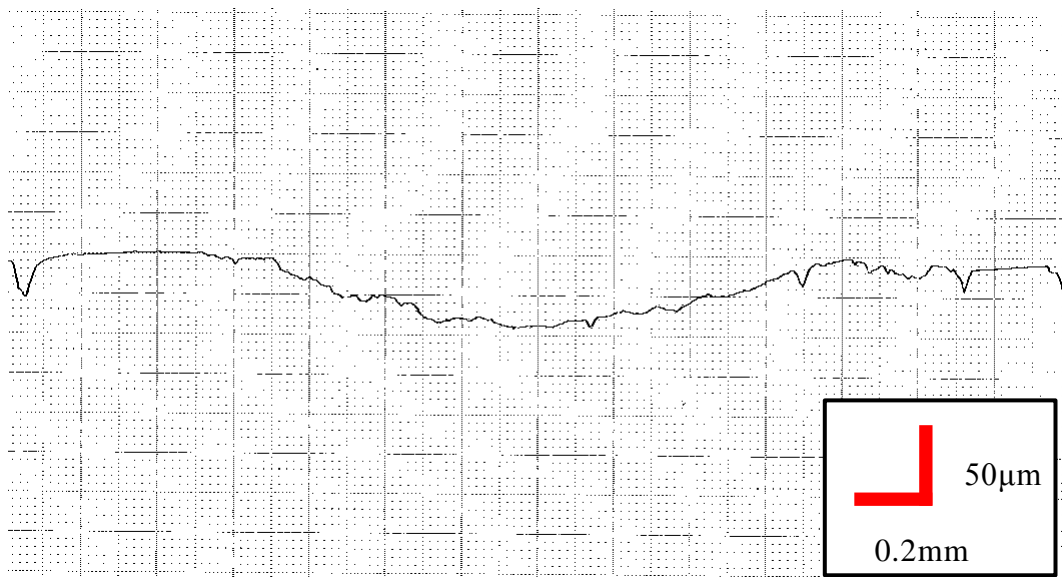
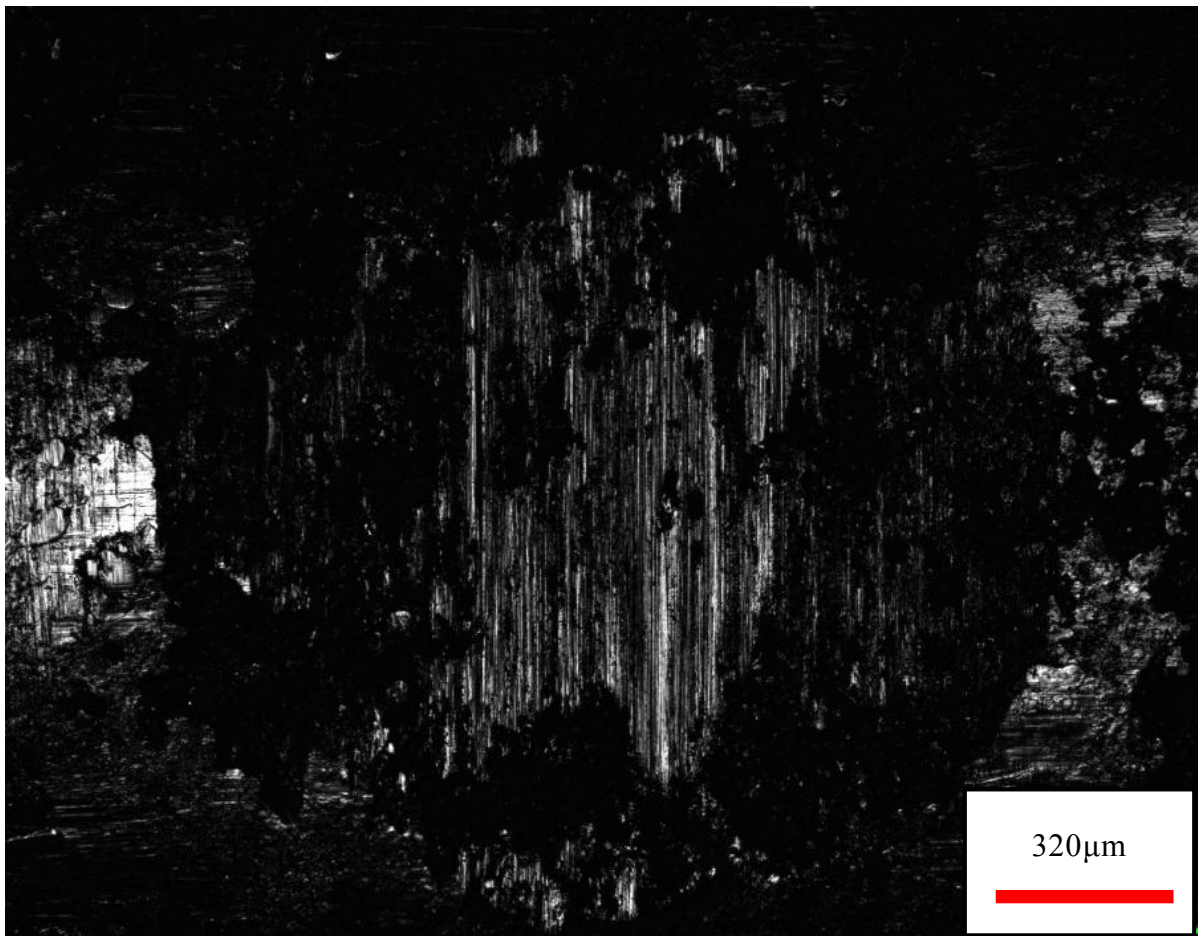


図 4-16(b) S45C 改質材の摩耗痕(大気中無潤滑往復動試験)

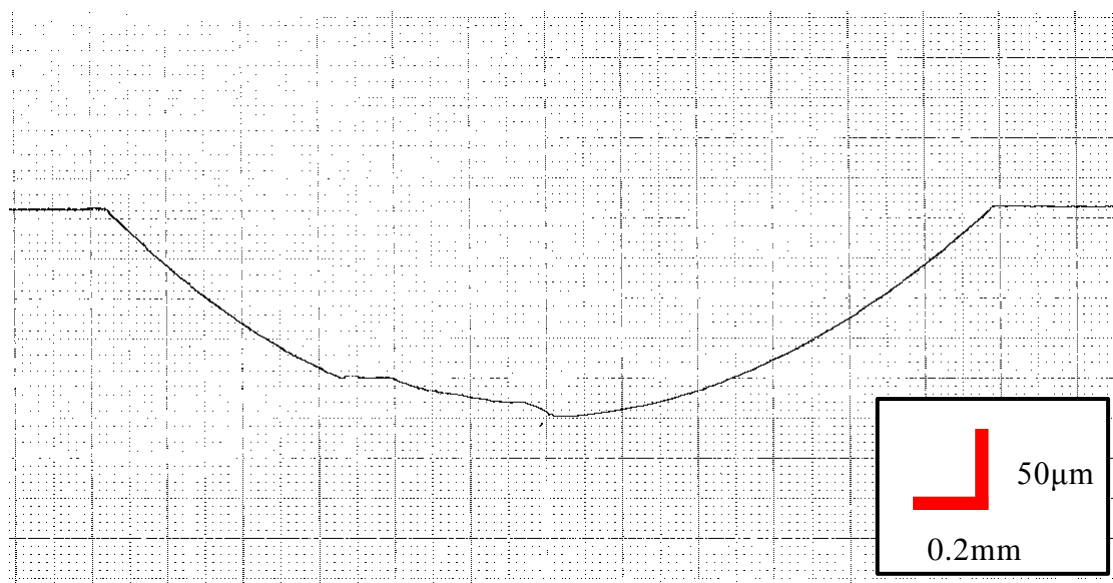
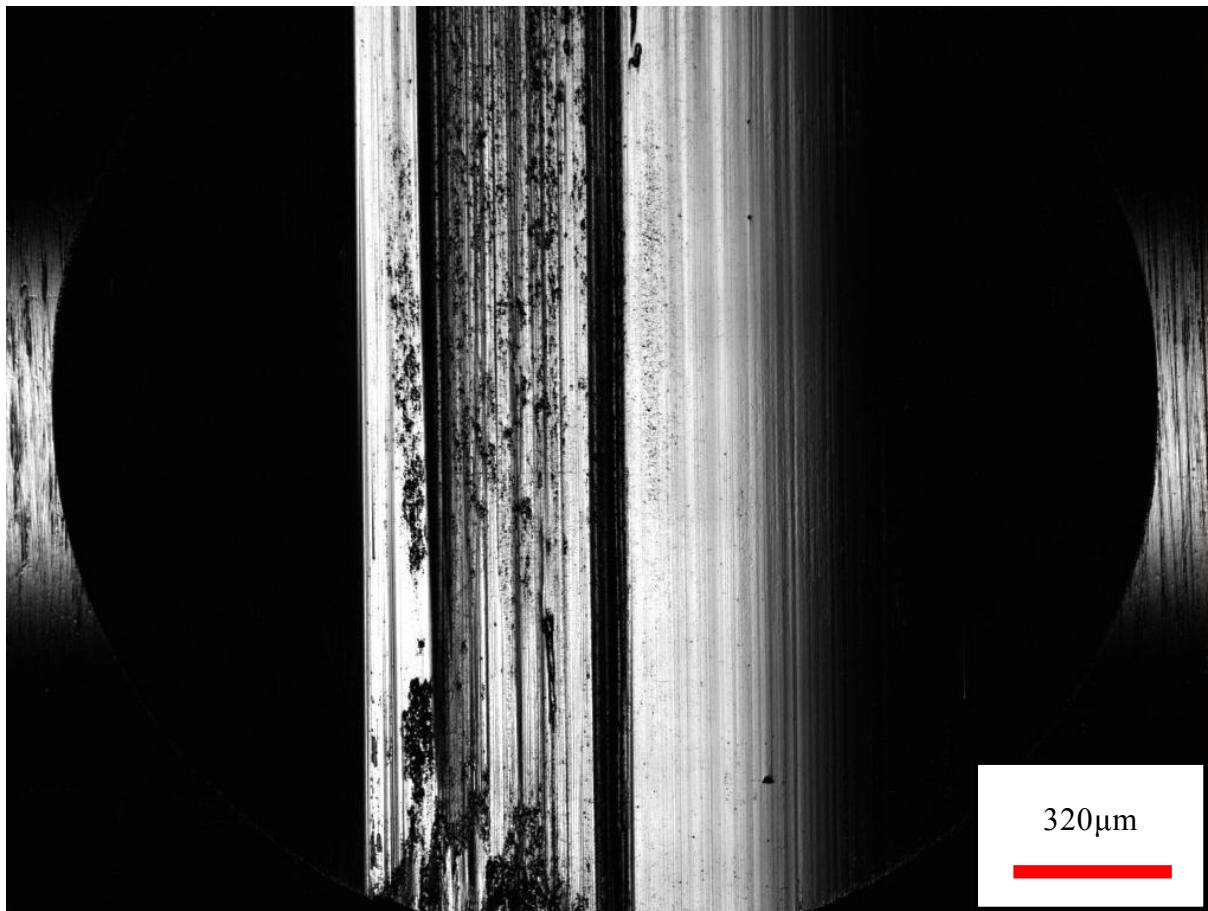


図 4-16(b) S45C 焼入材の摩耗痕(大気中無潤滑往復動試験)

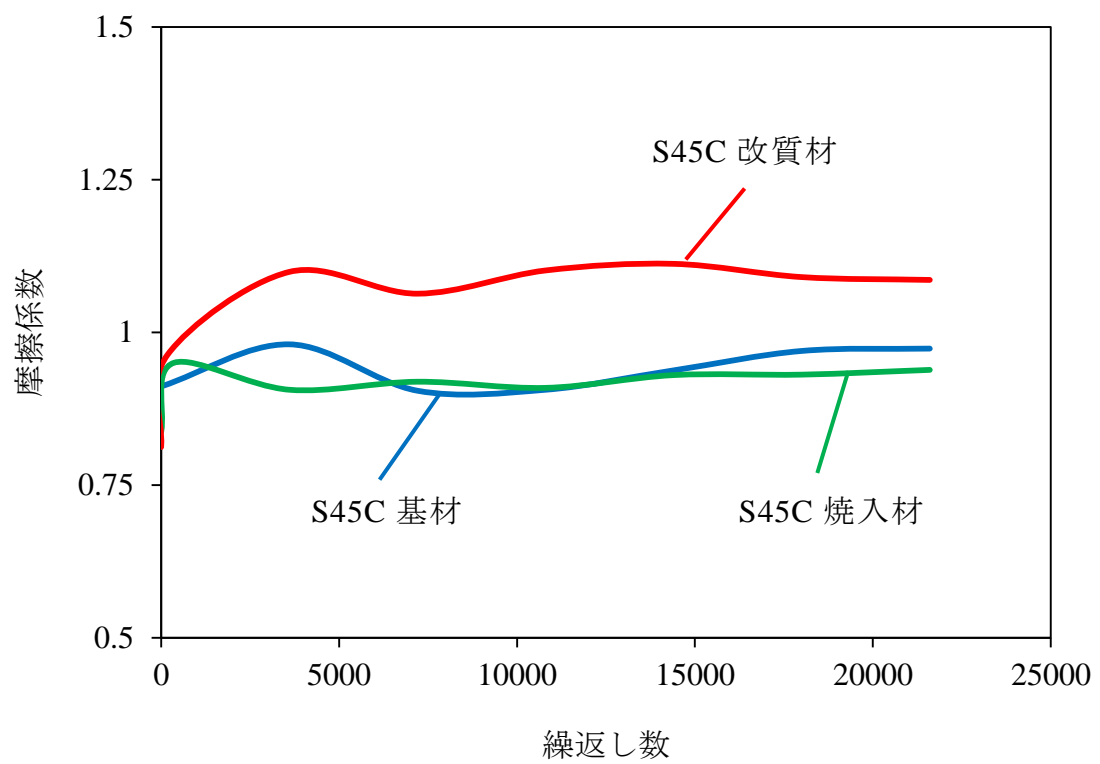


図 4-17 大気中無潤滑試験における摩擦係数

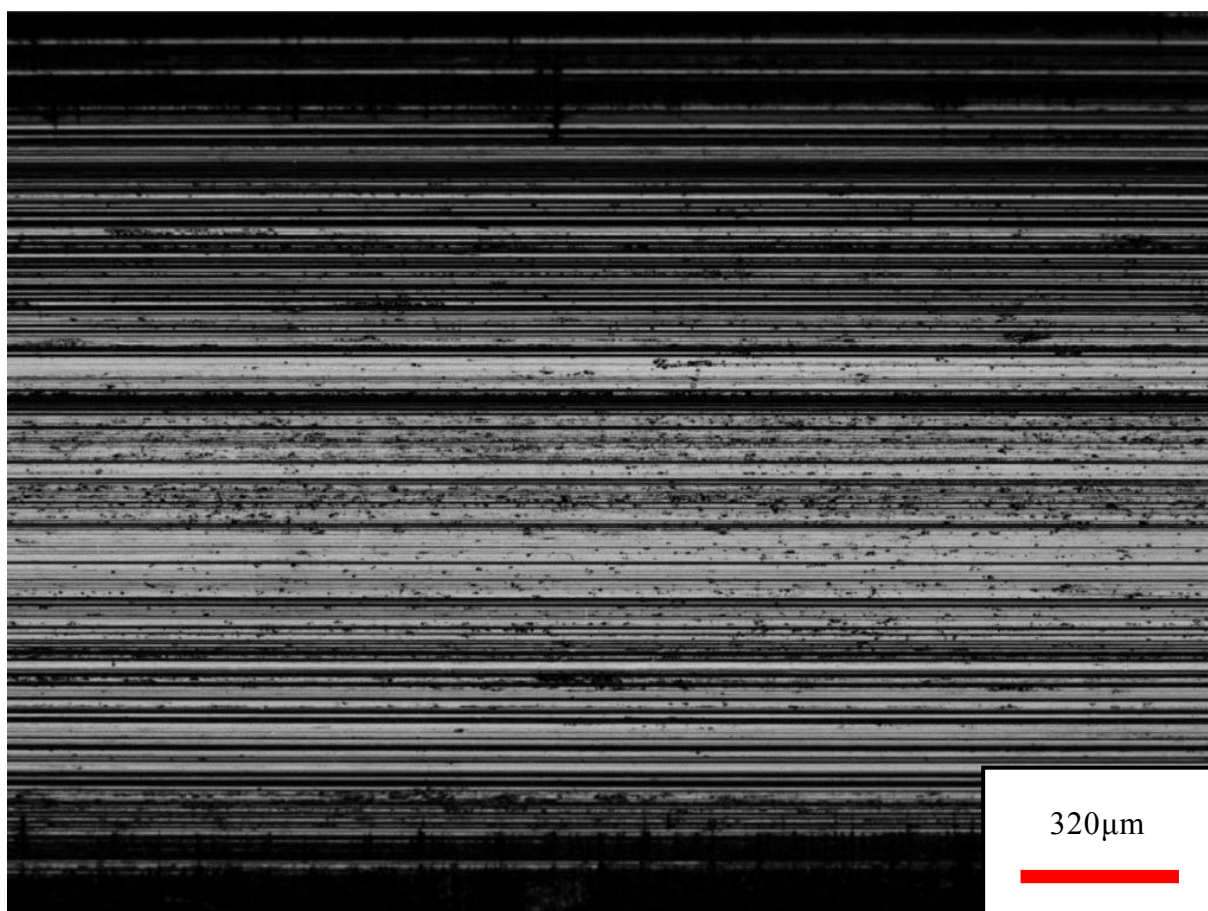


図 4-18(a) S45C 基材の相手材摩耗痕(大気中無潤滑往復動試験)

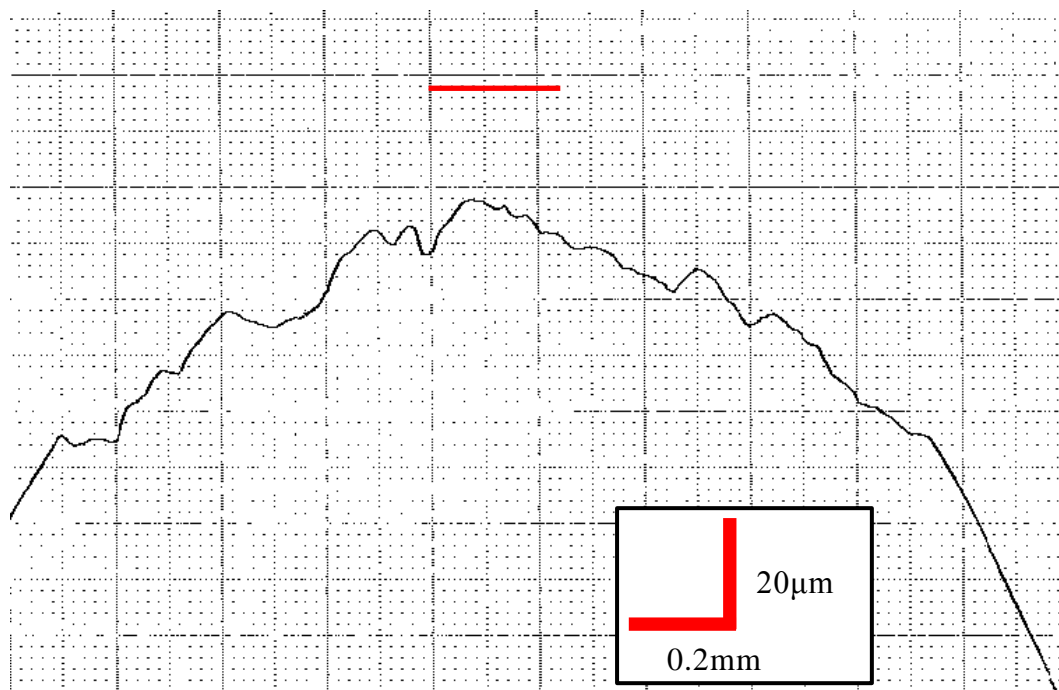
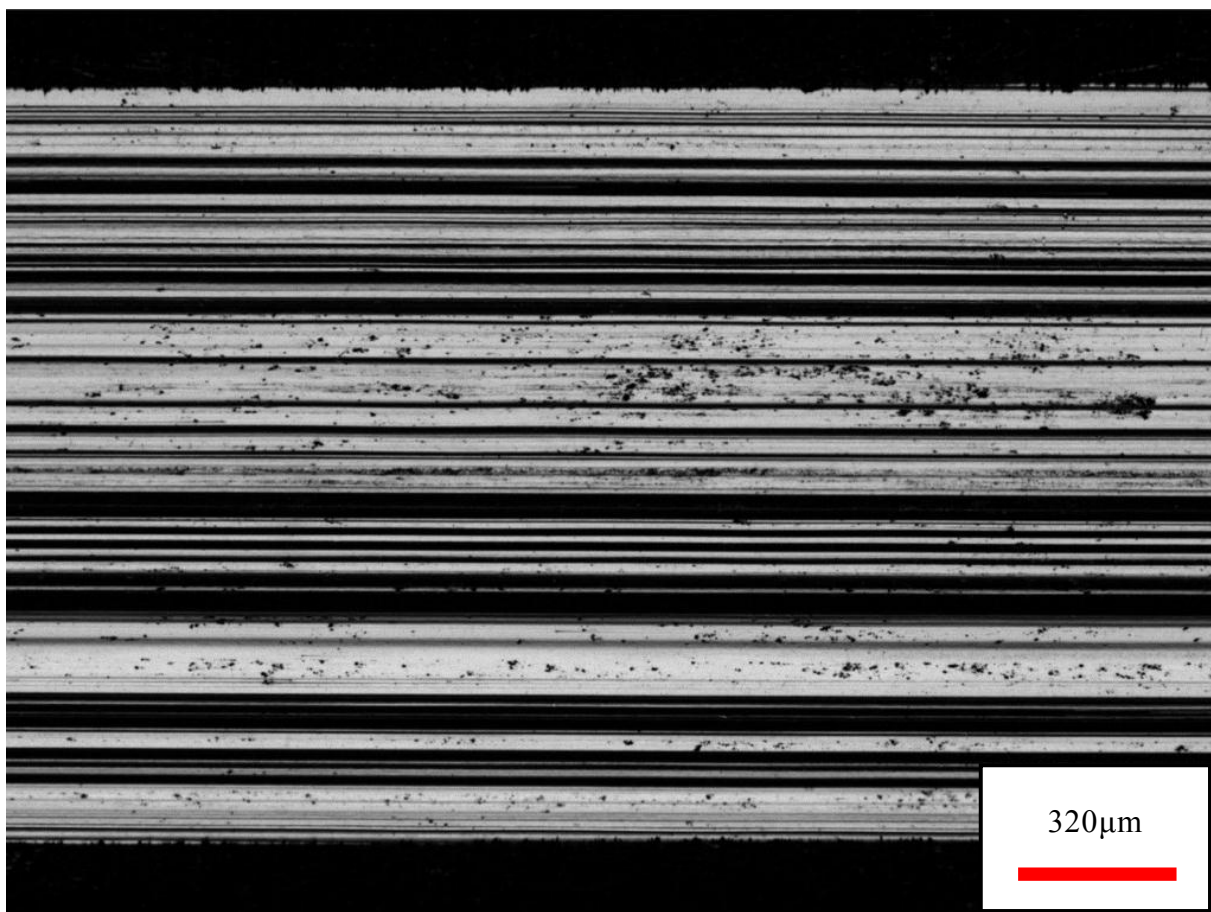


図 4-18(b) S45C 改質材の相手材摩耗痕(大気中無潤滑往復動試験)

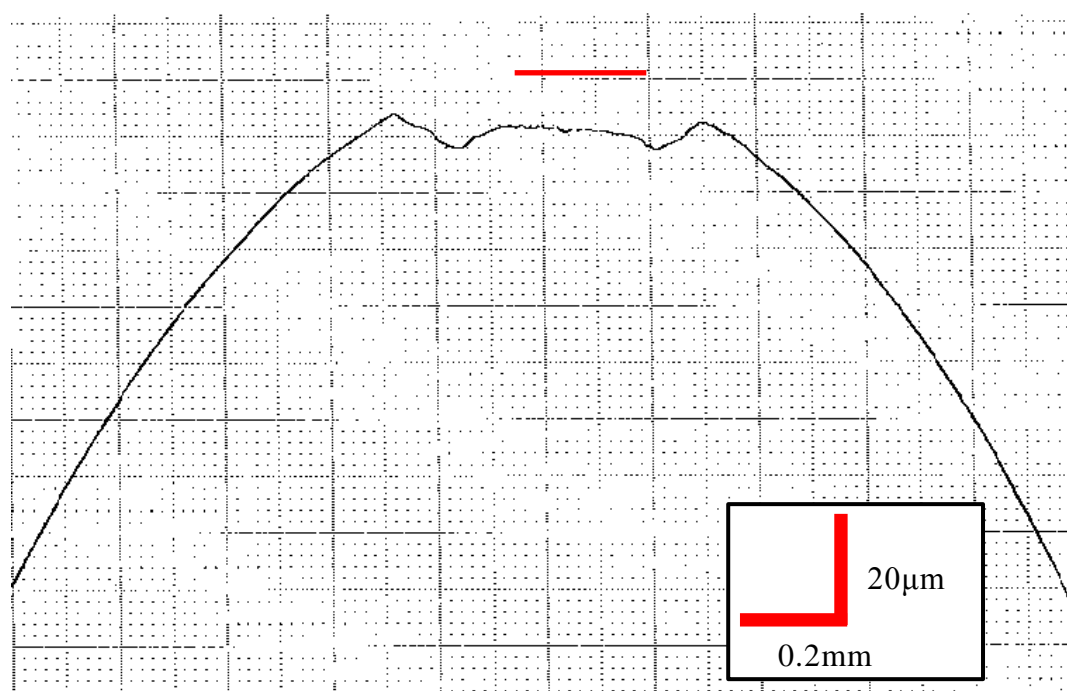
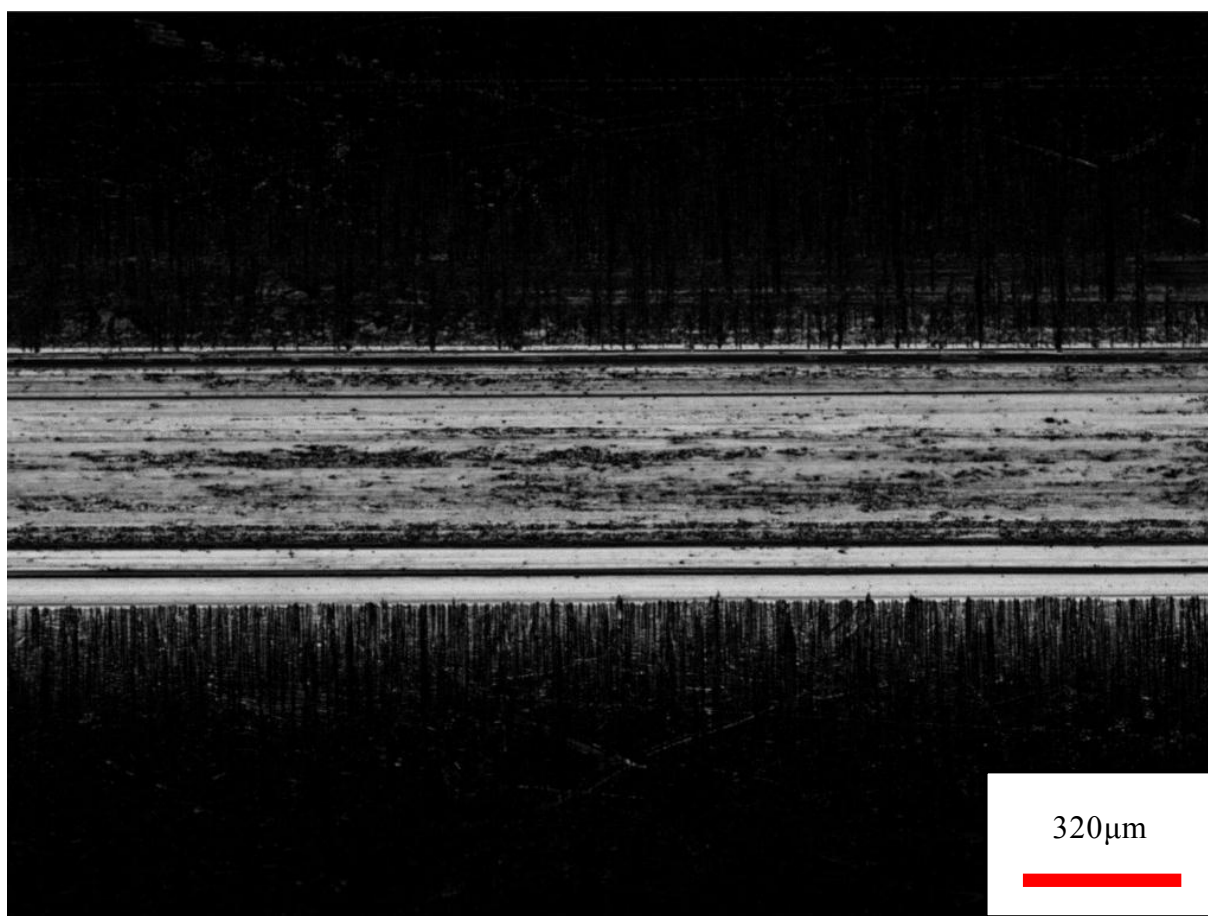


図 4-18(c) S45C 焼入材の相手材摩耗痕(大気中無潤滑往復動試験)

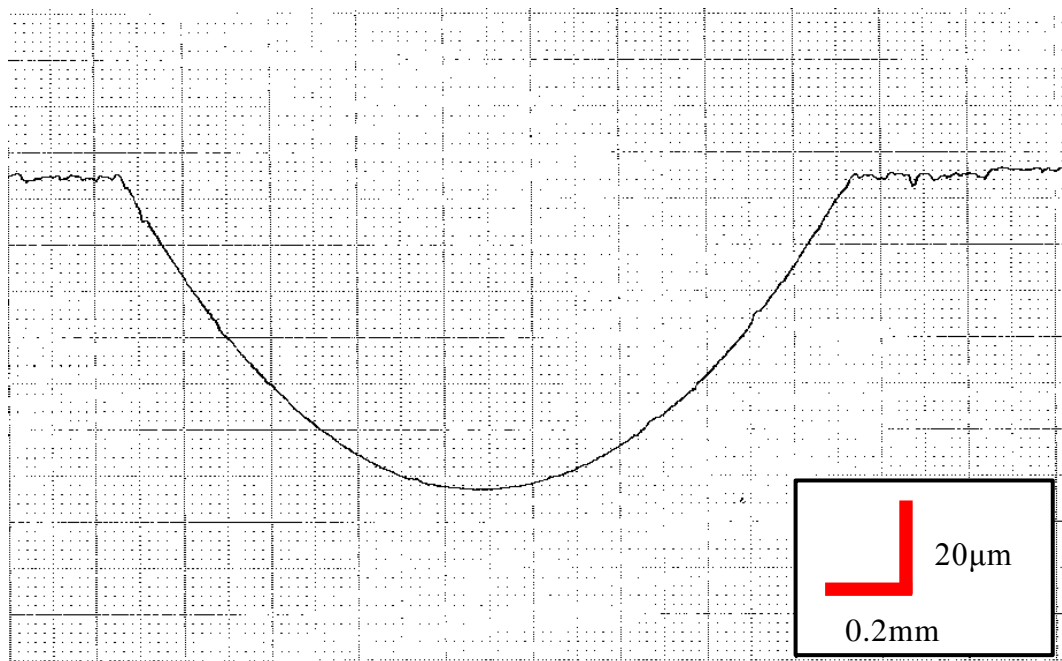
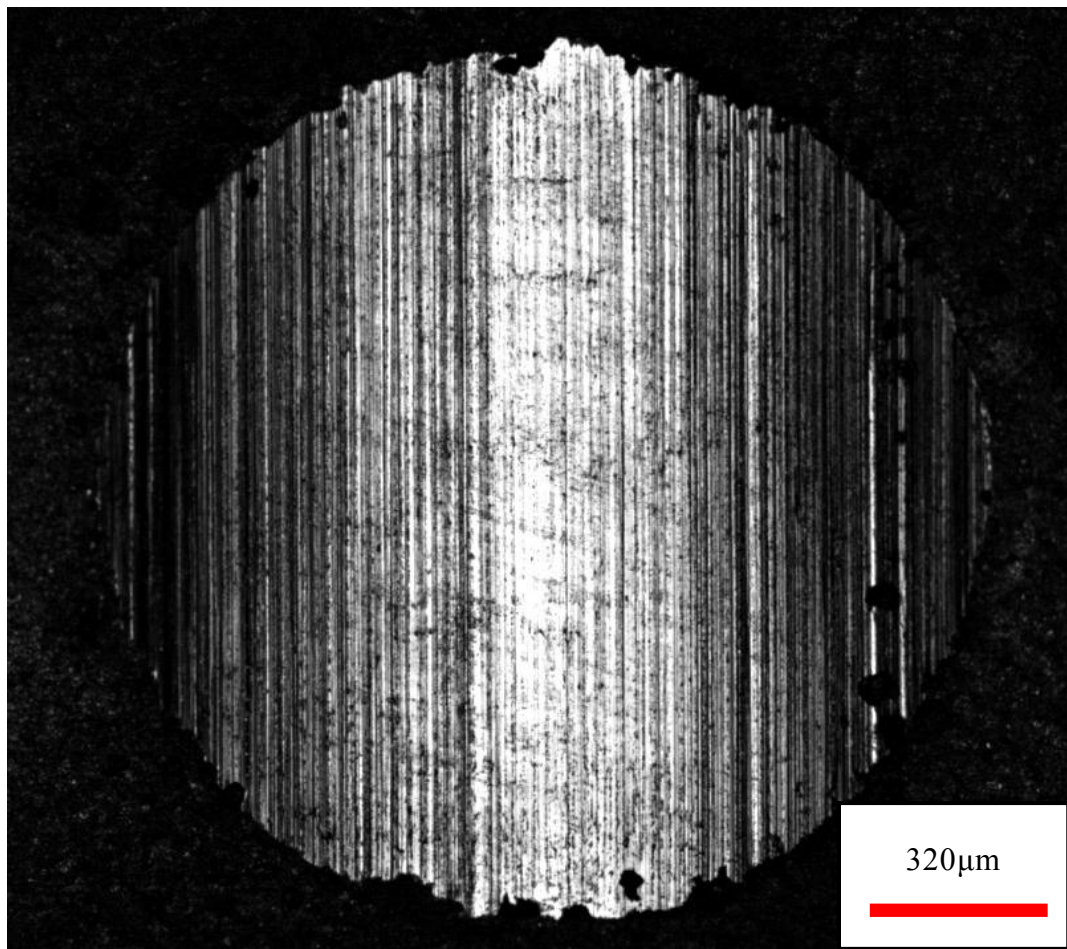


図 4-19(a) S45C 基材の摩耗痕(人工海水中往復動試験)

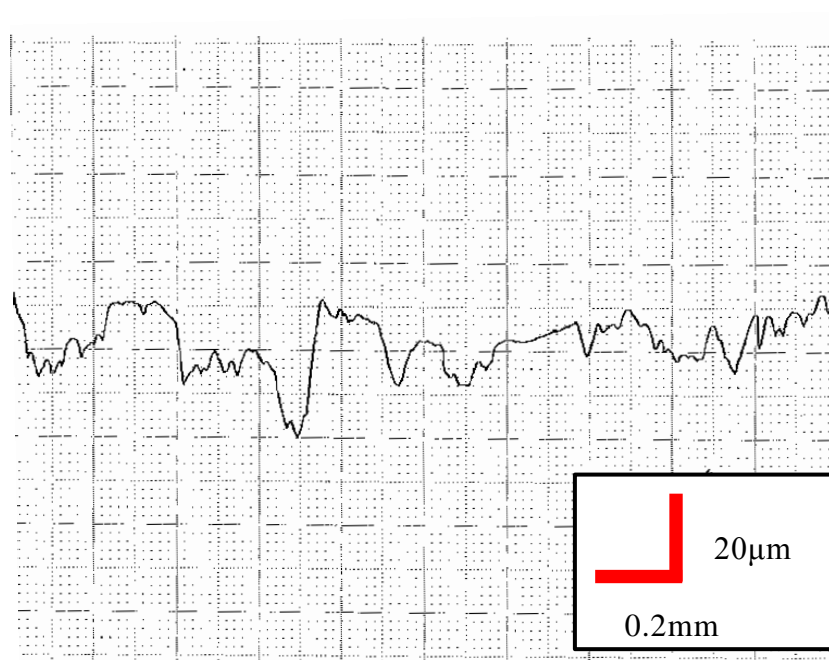


図 4-19(b) S45C 改質材の摩耗痕(人工海水中往復動試験)

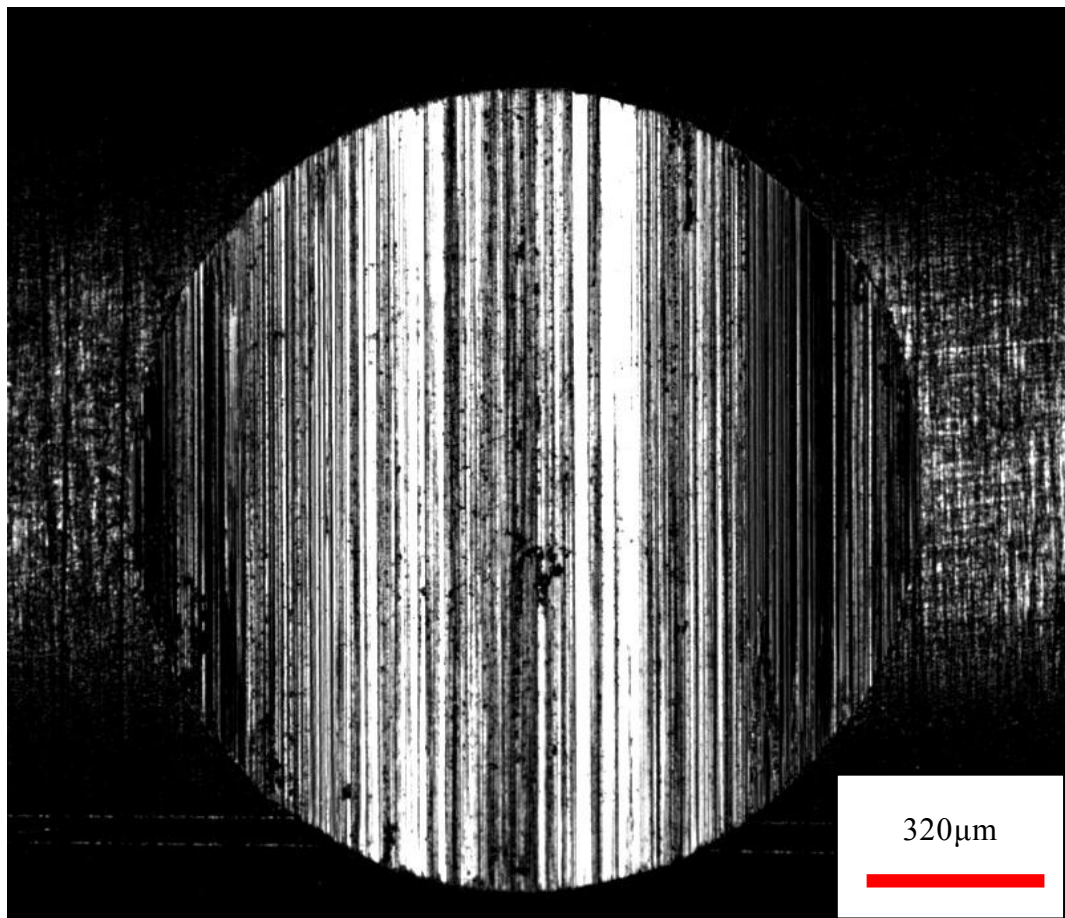


図 4-19(c) SUS304 基材の摩耗痕(人工海水中往復動試験)

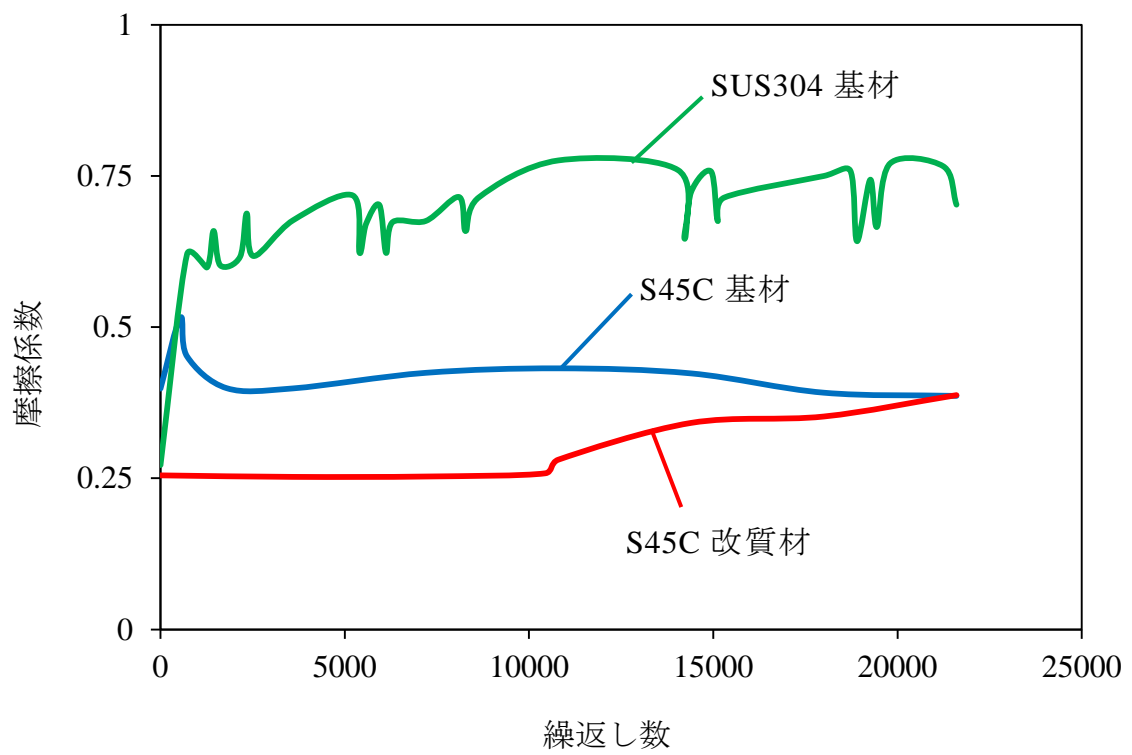


図 4-20 人工海水中試験における摩擦係数

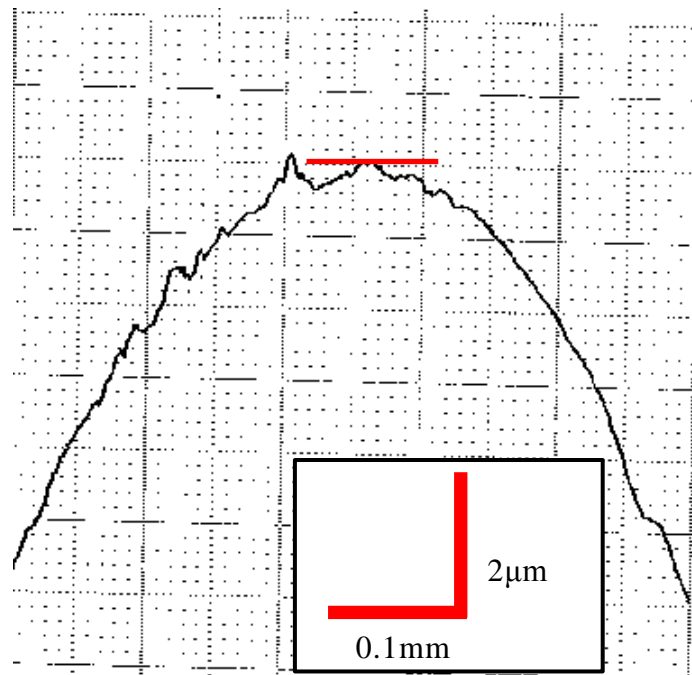
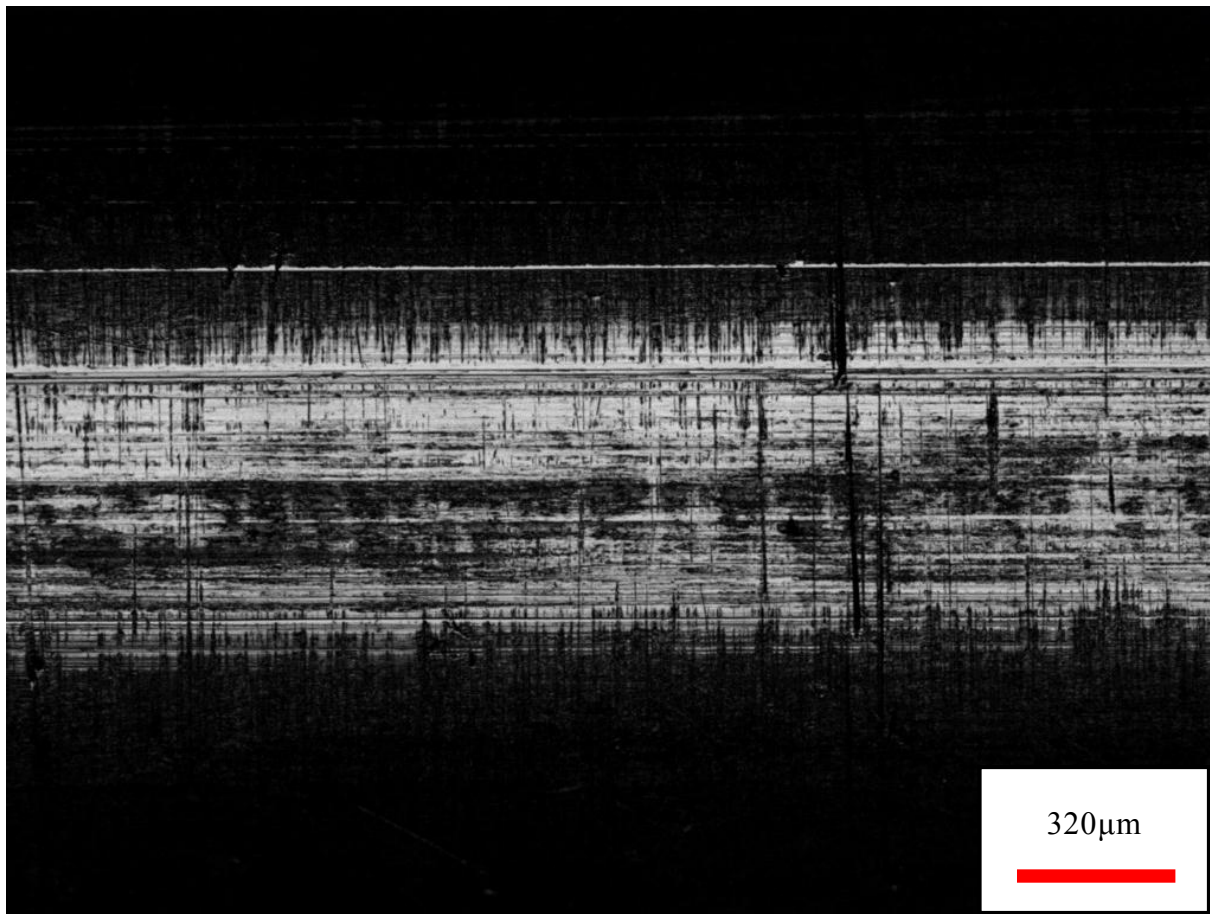


図 4-21(a) S45C 基材の相手材摩耗痕(人工海水中往復動試験)

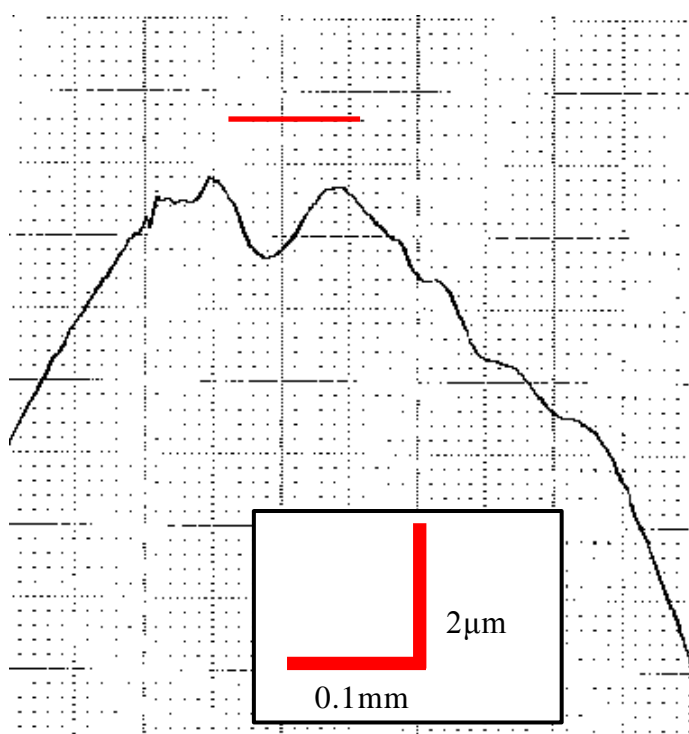
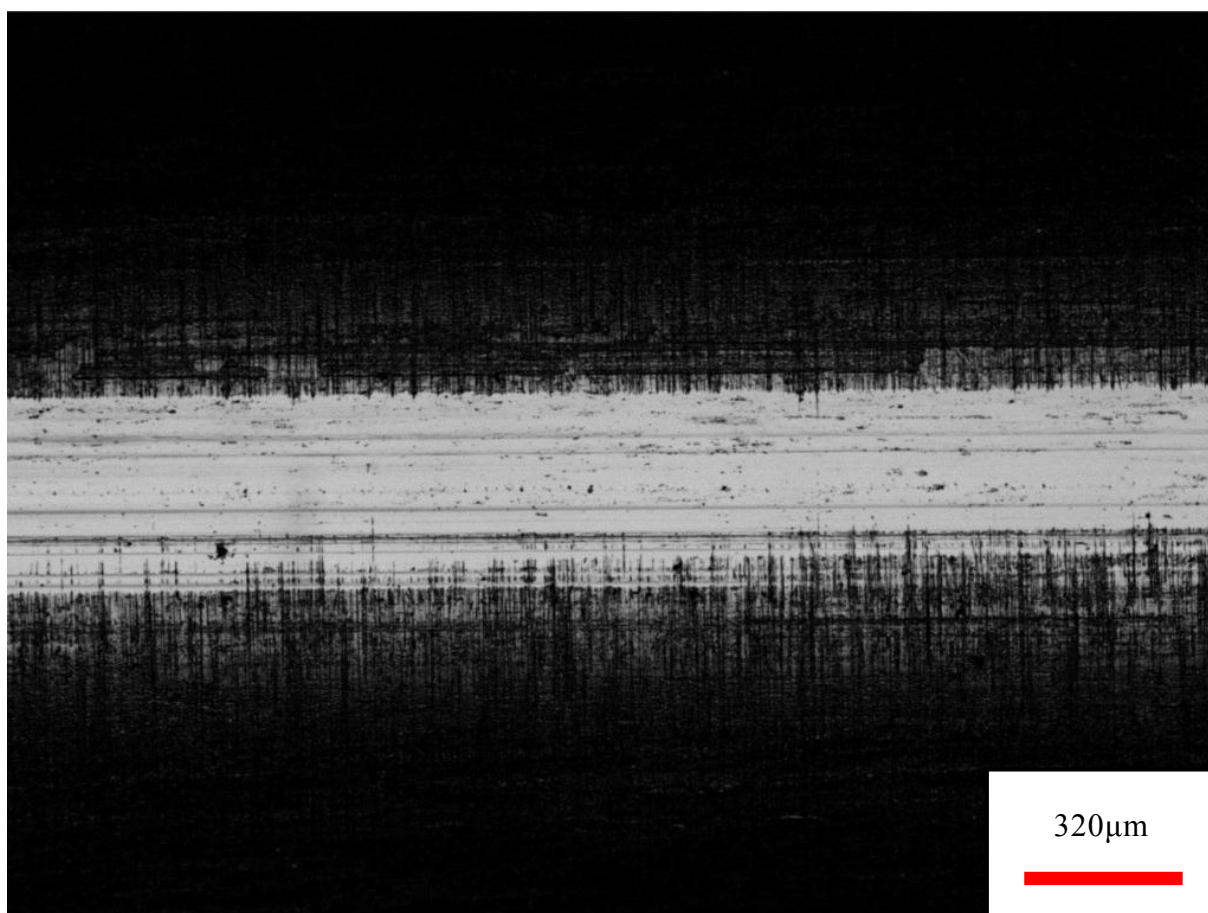


図 4-21(b) S45C 改質材の相手材摩耗痕(人工海水中往復動試験)

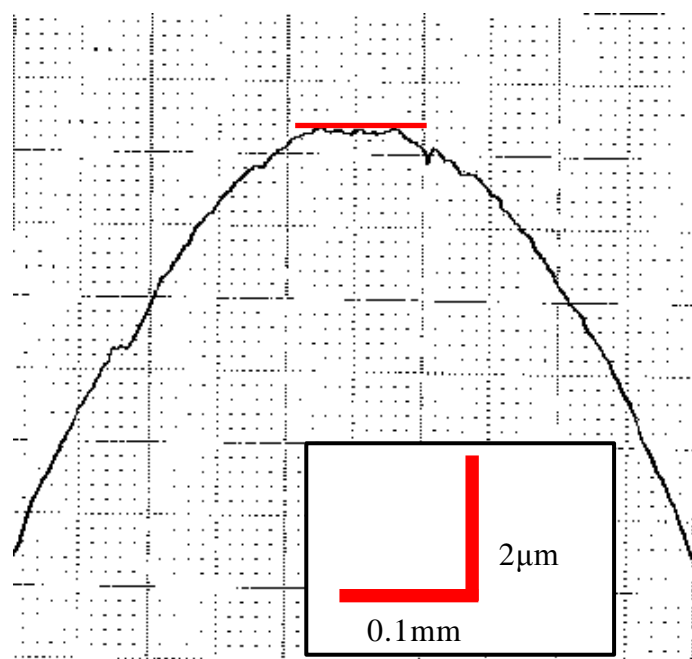
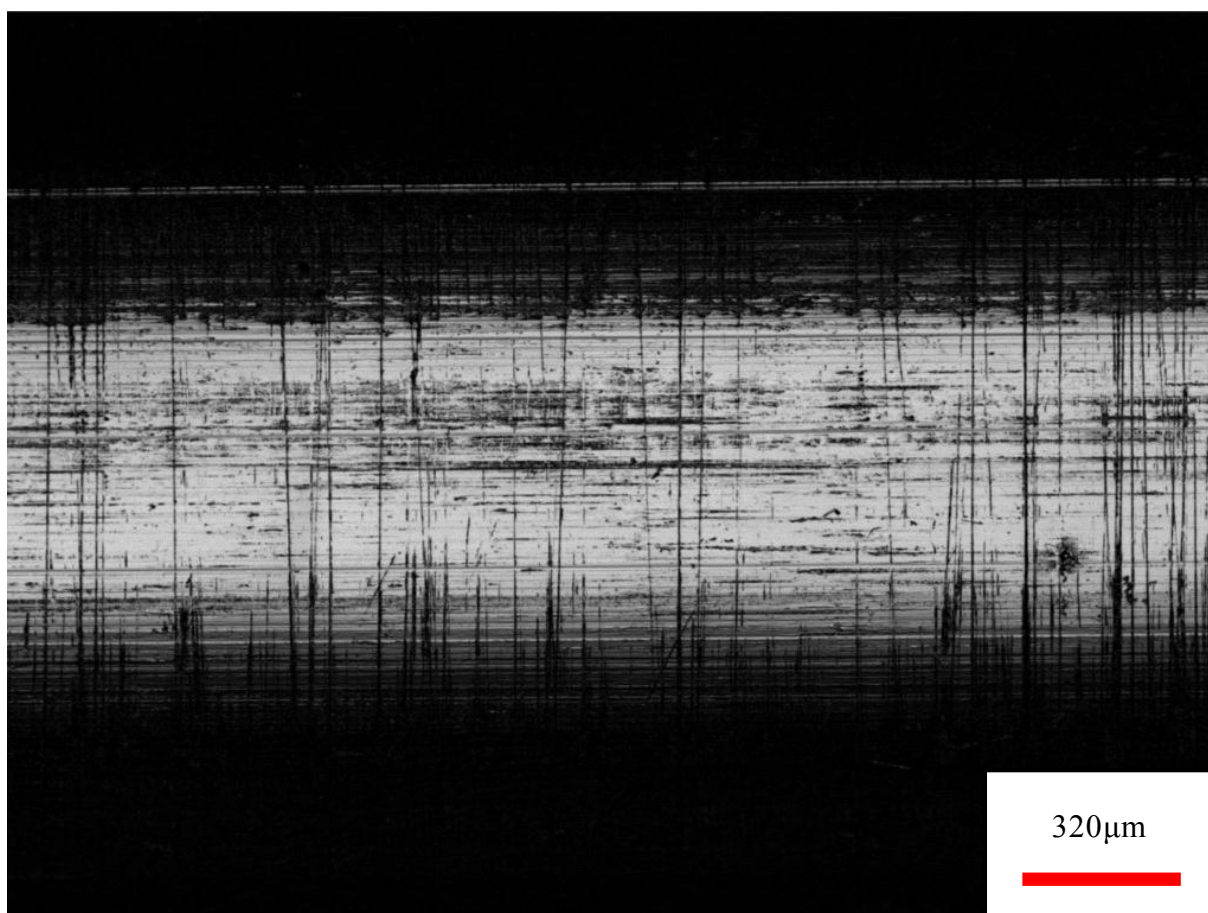


図 4-21(c) SUS304 基材の相手材摩耗痕(人工海水中往復動試験)

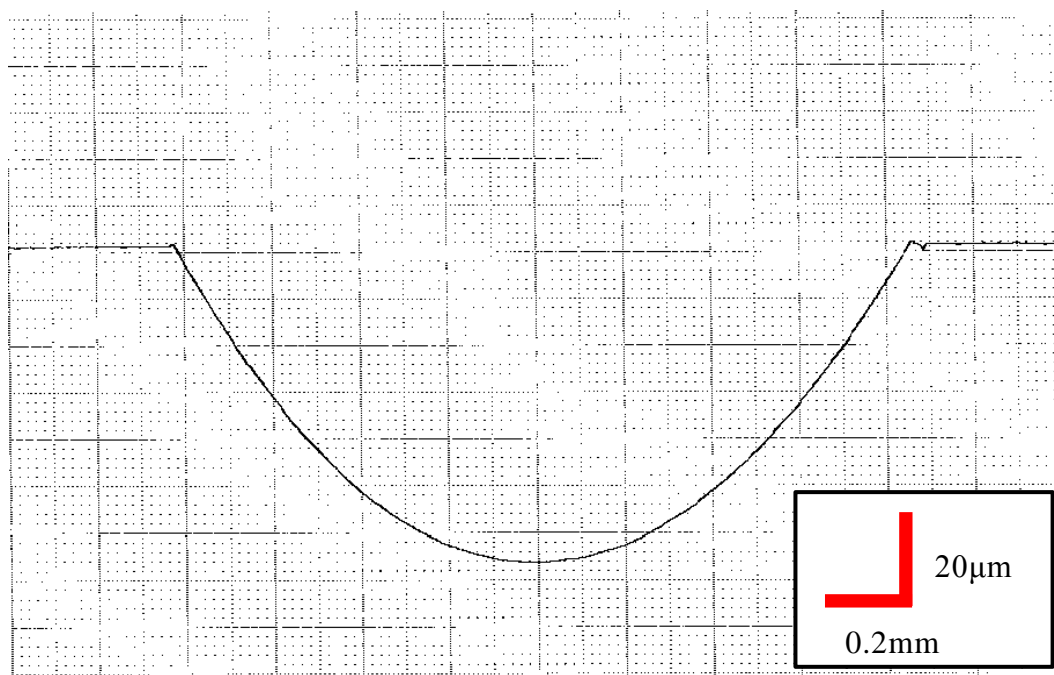
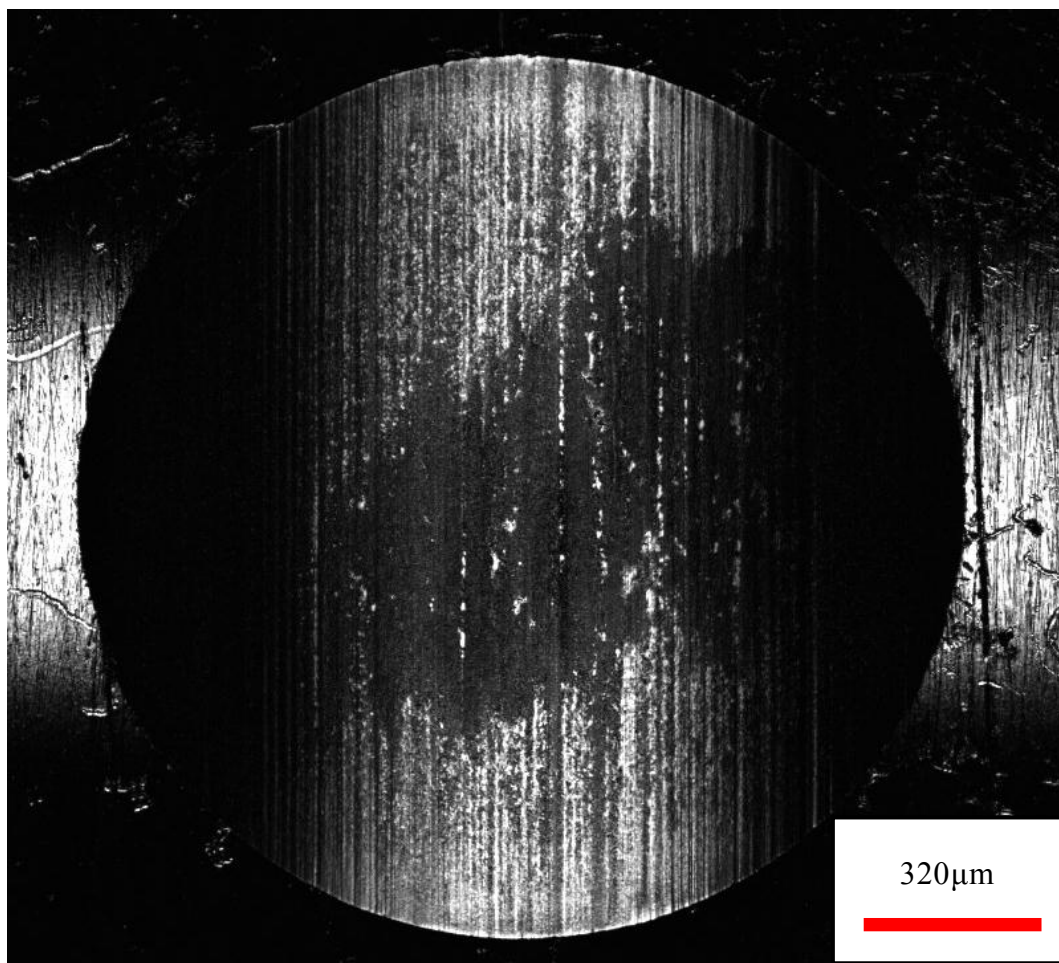


図 4-22(a) S45C 基材の摩耗痕(油潤滑中往復動試験)

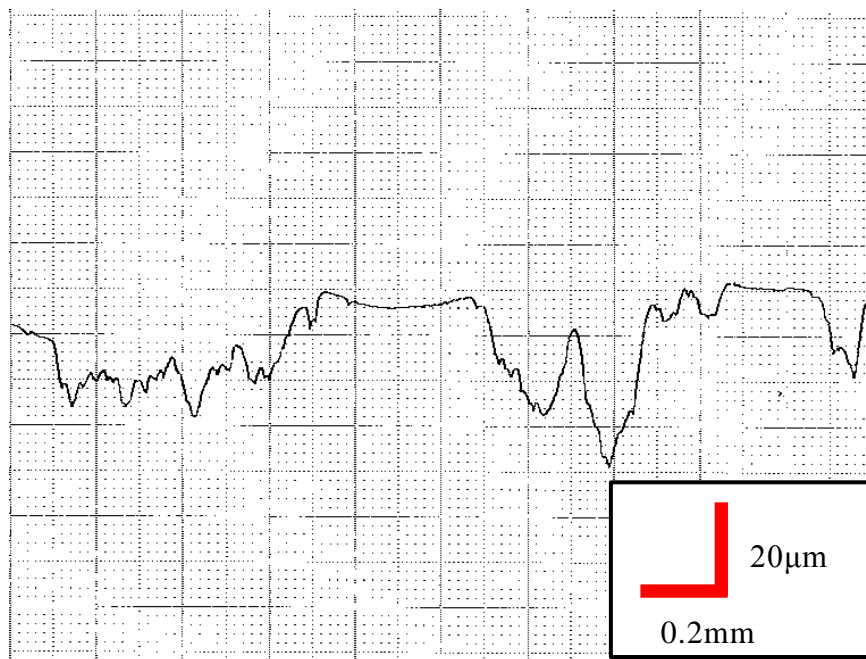
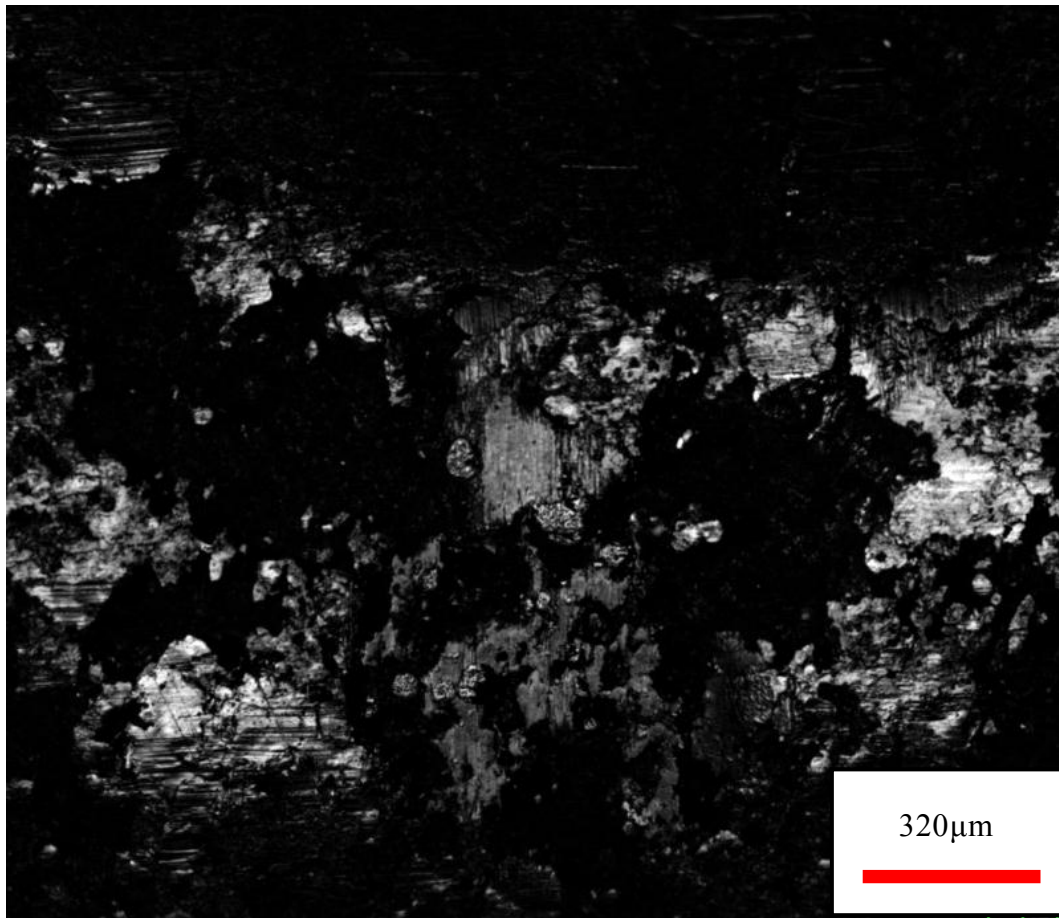


図 4-22(b) S45C 改質材の摩耗痕(油潤滑中往復動試験)

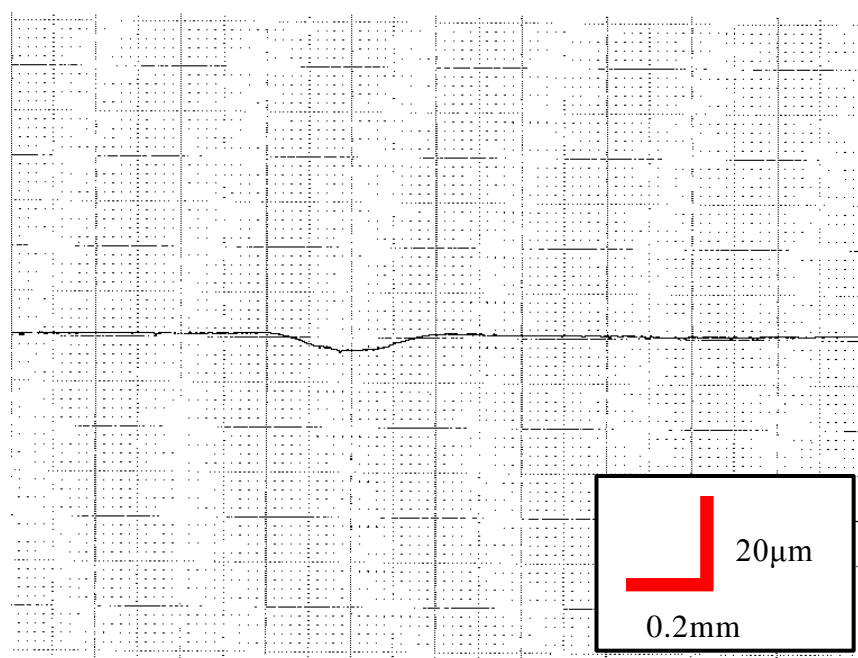
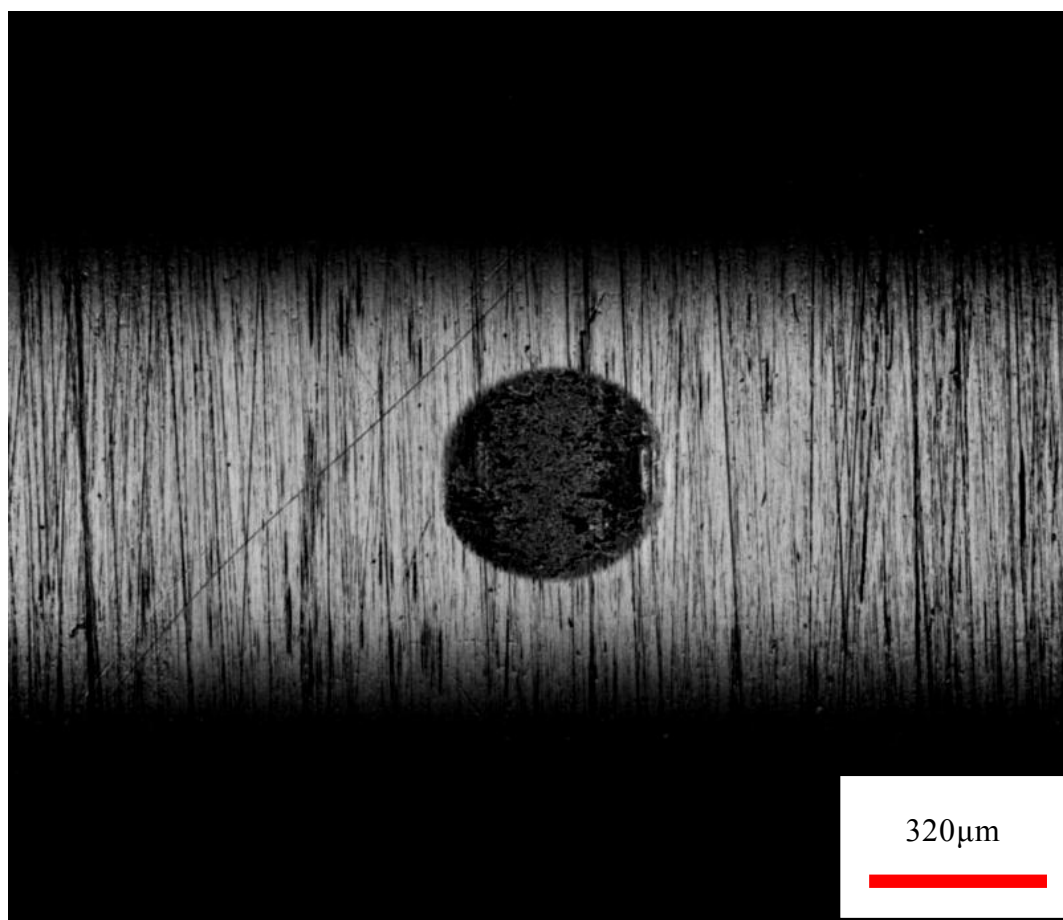


図 4-22(c) S45C 焼入材の摩耗痕(油潤滑中往復動試験)

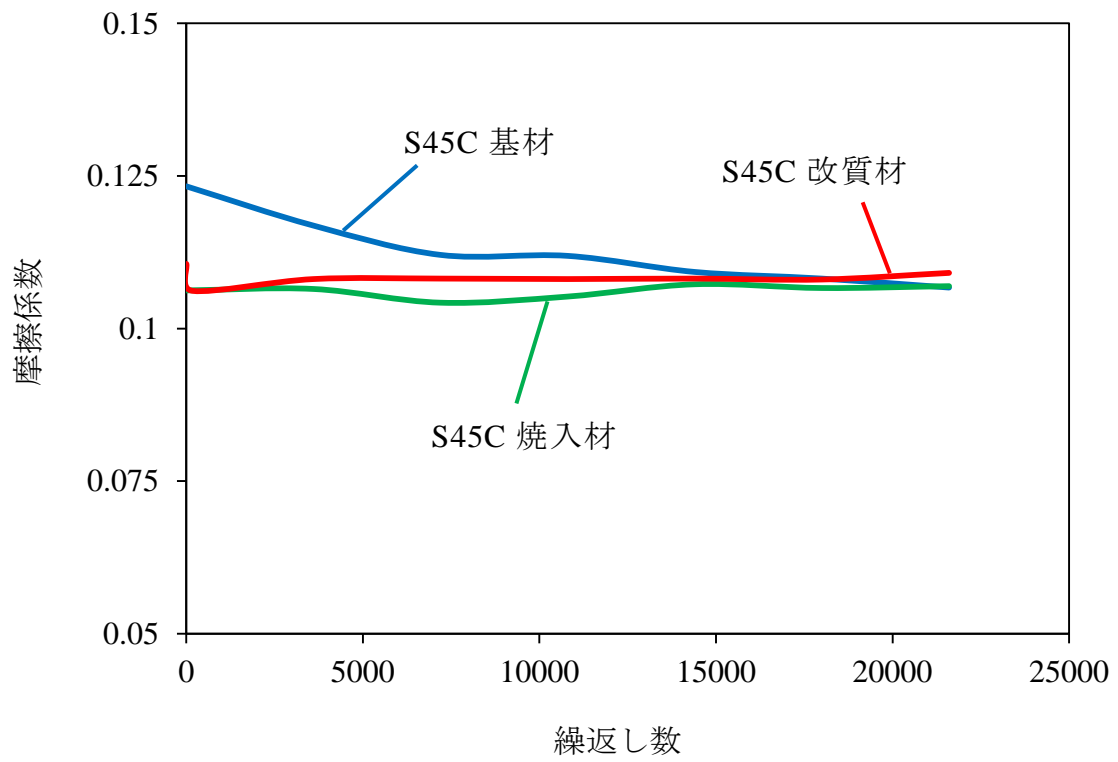


図 4-23 油潤滑中試験における摩擦係数

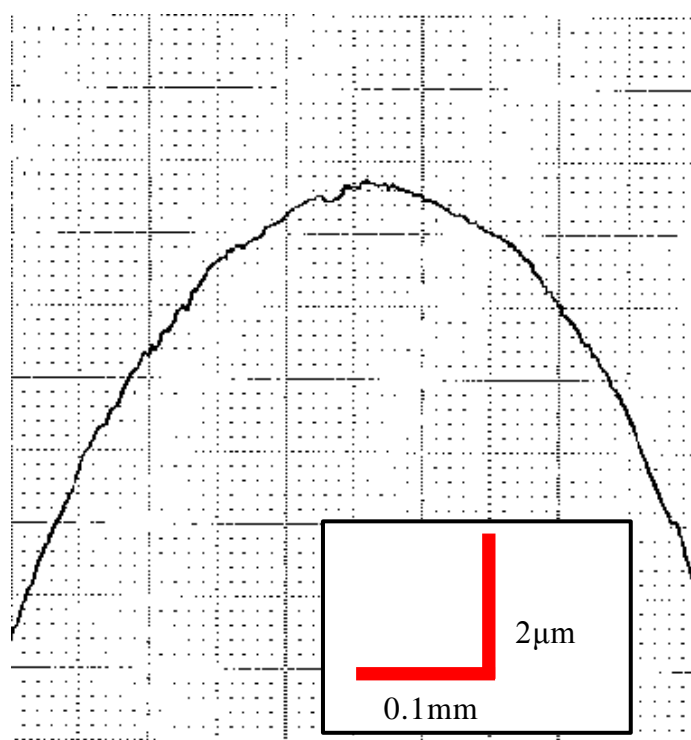
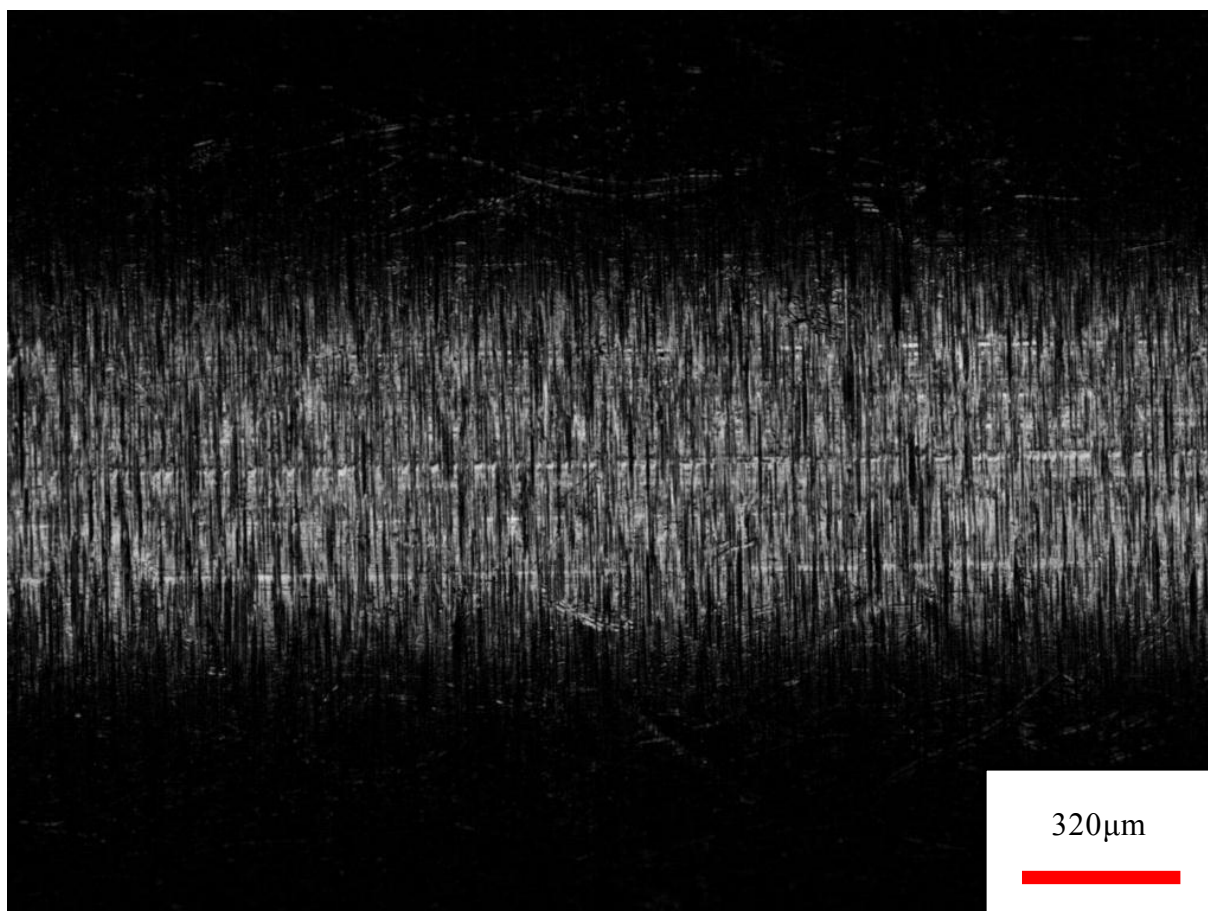


図 4-24(a) S45C 基材の相手材摩耗痕(油潤滑中往復動試験)

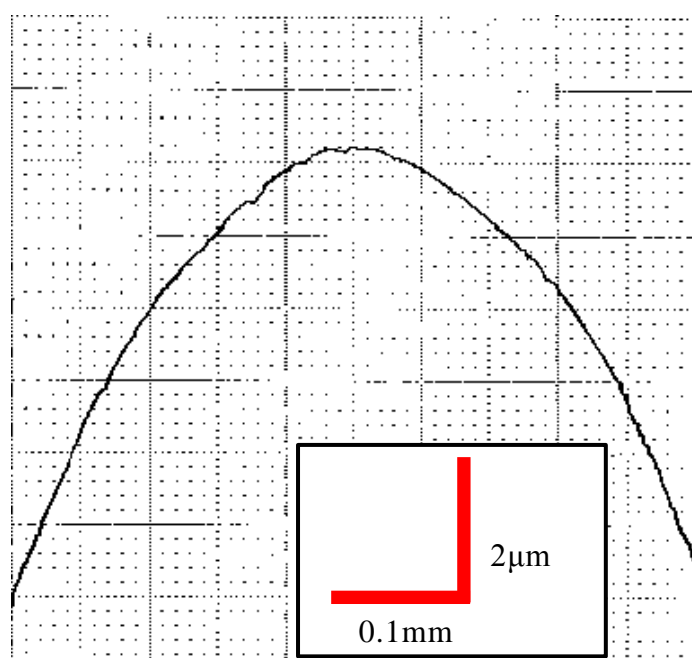
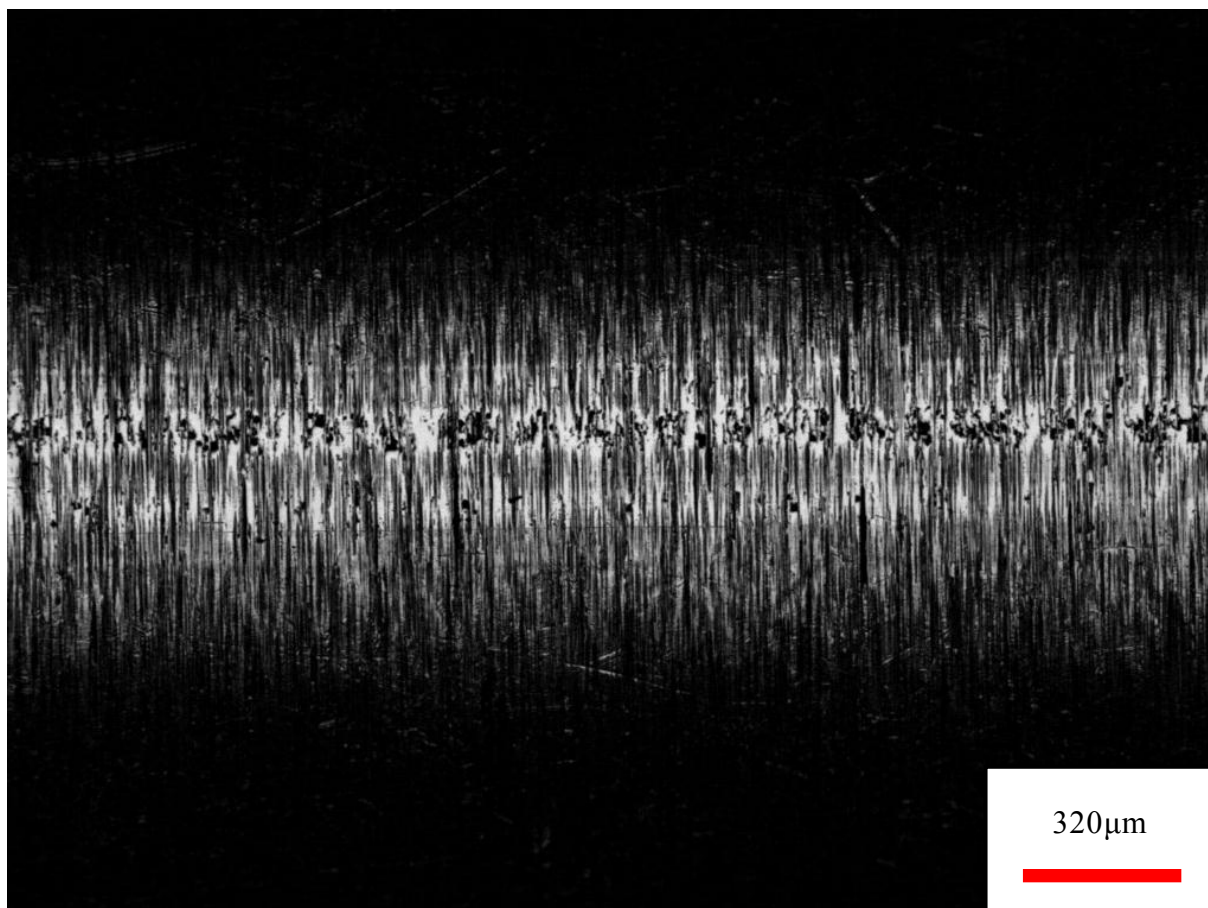


図 4-24(b) S45C 改質材の相手材摩耗痕(油潤滑中往復動試験)

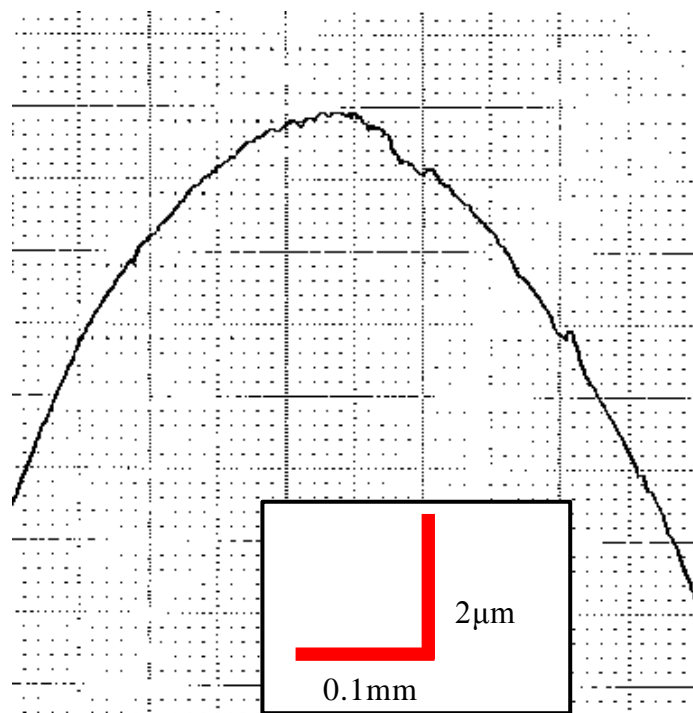
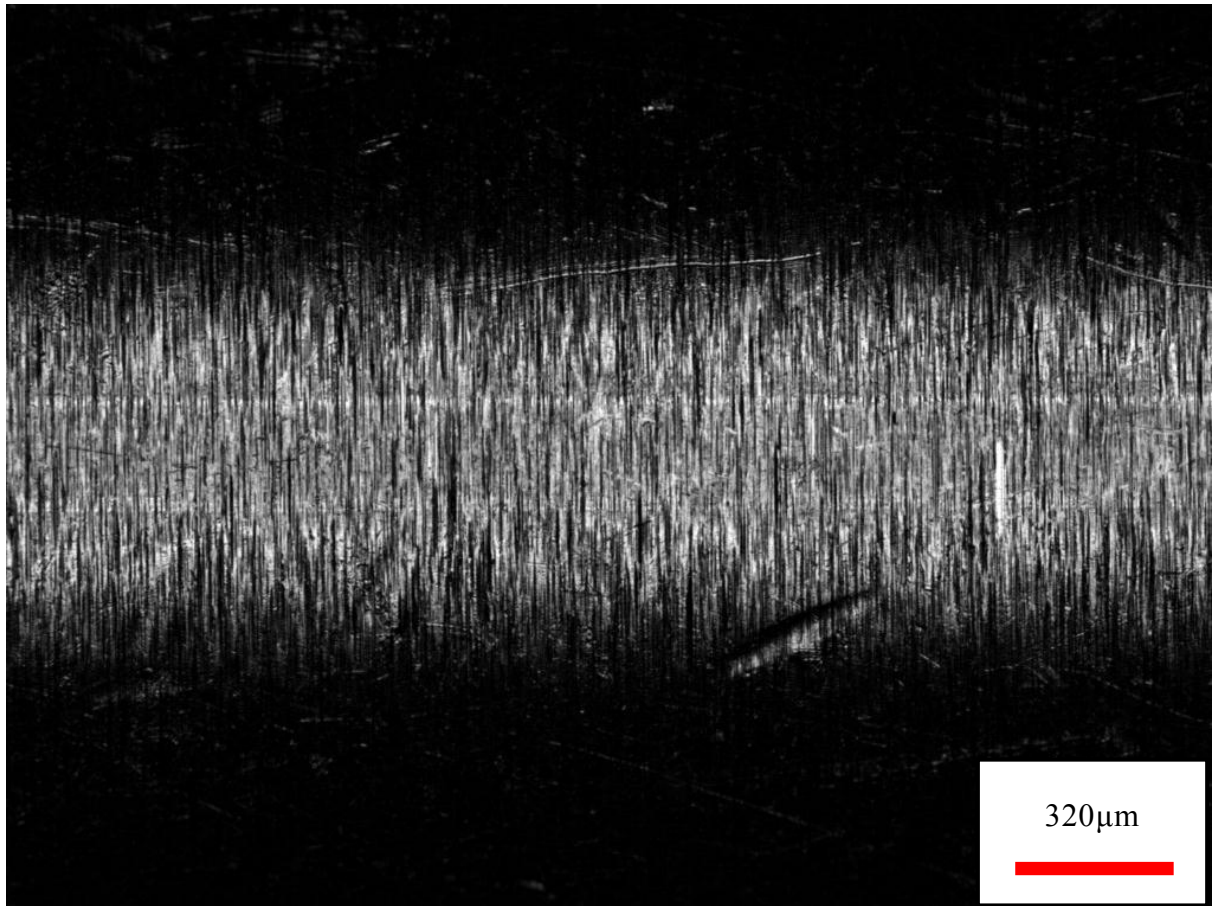


図 4-24(c) S45C 焼入材の相手材摩耗痕(油潤滑中往復動試験)

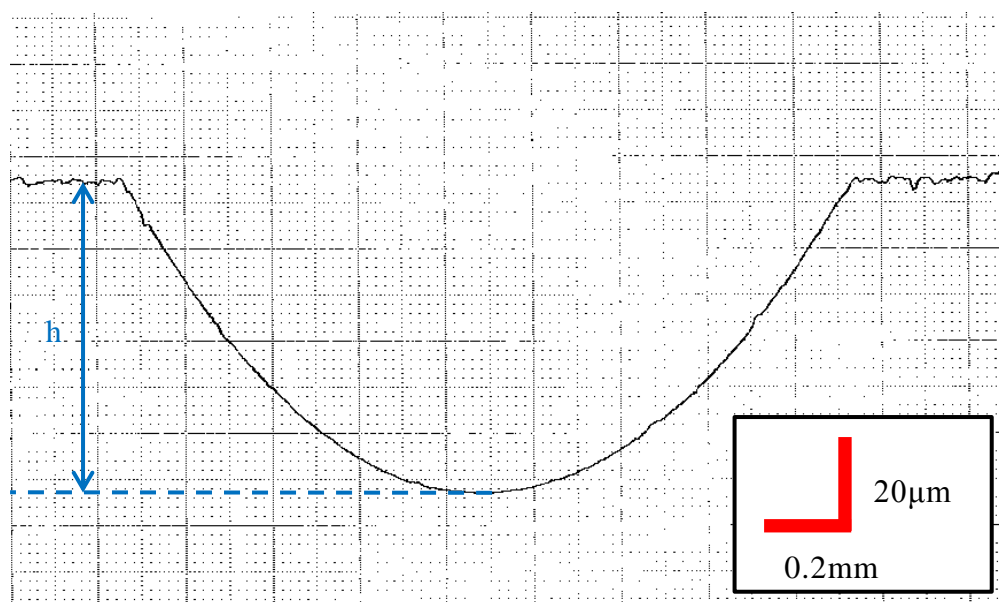
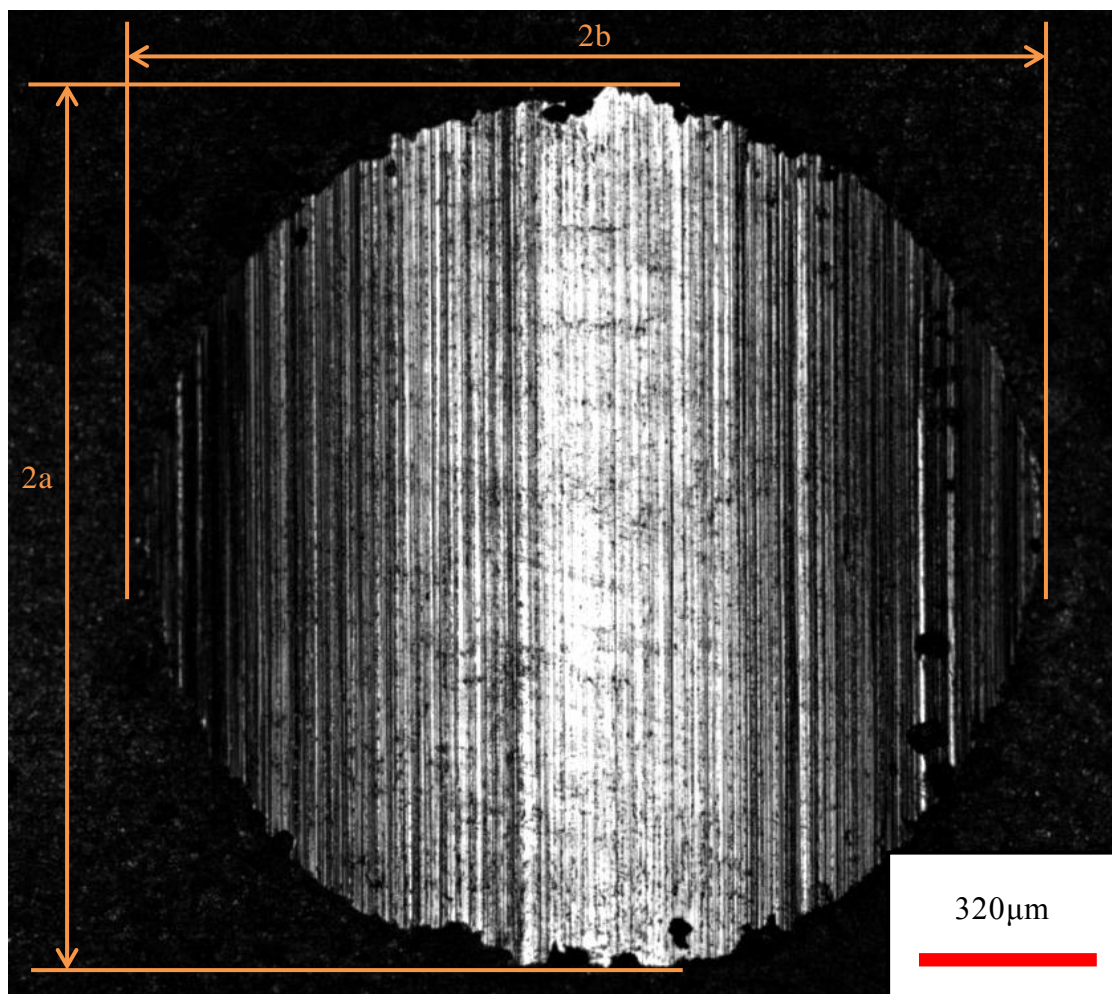


図 4-25 摩耗痕の長径、短径および深さの測定例
(人工海水中試験における S45C の摩耗痕)

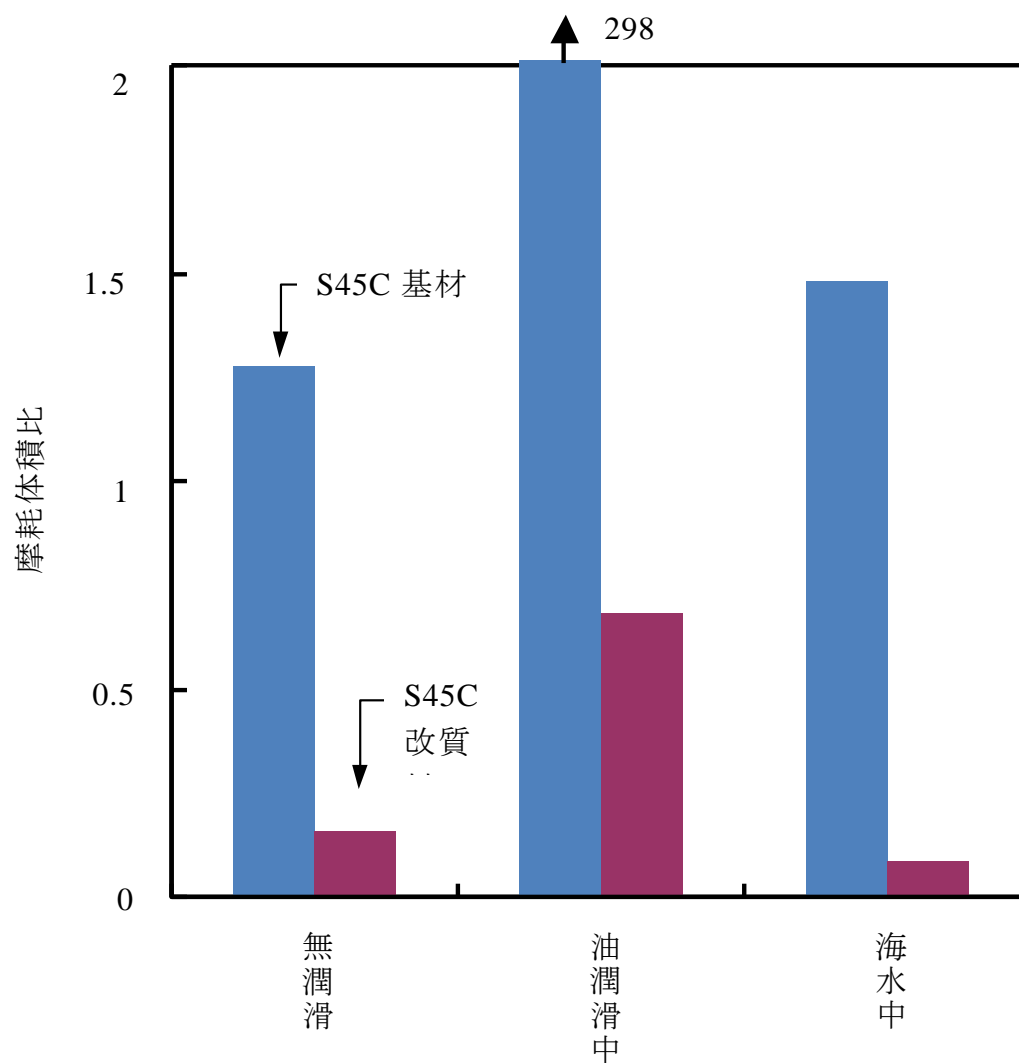


図 4-26 摩耗体積比 (基準材料の比摩耗量に対する比)

無潤滑：S45C 焼入材の比摩耗量に対する比

油潤滑中：同上

海水中：SUS304 基材の比摩耗量に対する比

表 4-1 摩擦改質処理の条件

工具：φ8 エンドミル（WC 製，4 枚刃）
荷重 W ：98 N
工具回転数 NT ：570 rpm
工具送り速度 VT ：0.1 mm/s
丸軸回転数 NR ：60 rpm

表 4-2 スクラッチ試験の条件

圧子：ダイヤモンド製のヌープ圧子
押込み荷重：200g
試験距離：1mm
試験時間：30s

第 5 章 結論

海水中用摩擦材の開発を研究するために、Zn による DLC 膜の長寿命化と摩擦改質による炭素鋼の耐食・耐摩耗性の改善を試みた。DLC 膜の長寿命化を試みた実験では、クロムモリブデン鋼およびステンレス鋼に DLC 膜の被覆と Zn の付与を行った。炭素鋼の耐食・耐摩耗性の改善を試みた実験では、ケイ素(Si)と高速度鋼(HSS)の混合粉末を用いて炭素鋼の表面を摩擦改質し、その上から Zn ピンによる摩擦攪拌処理を施した。これらの試験片を用いて、人工海水中での浸漬試験及び摩耗試験を行い耐食・耐摩耗性の評価を行った。その結果から得られた結論を以下に示す。

(1) DLC 膜についての結論

- (a) 基材の耐食性を改善することで、DLC 膜の長寿命化が可能となる。
- (b) Zn の存在によって、DLC 膜の耐摩耗性・低摩擦特性の改善効果が発揮される。
- (c) 往復動試験よりもフレッチング試験の方が、Zn による DLC 膜の耐摩耗性向上の効果が顕著である。
- (d) DLC 膜の耐摩耗性は、Zn の有無によらず相手材に依存する。

(2) 炭素鋼に対する摩擦改質についての結論

- (a) 摩擦改質を施した S45C は、優れた耐食・耐摩耗性を示す。
- (b) 摩擦改質を施した S45C は、人工海水中において摩擦低減効果を発揮する。

以上の結論より、Zn の存在が耐食・耐摩耗性・摩擦特性に大きな影響を与えていることが明らかである。Zn による効果の考察は各章でも述べたが、いまだ不明な点もある。特に DLC 膜の実験において、Zn を付与することによって DLC 膜の損傷が著しく軽微となったが、これは Zn によるカソード防食効果のためなのか、あるいは $\text{Zn}(\text{OH})_2$ による潤滑効果であるのか、またはその両方の効果が発揮されているのかが明確ではない。これらの現象も含めたメカニズムの解明を今後の課題としたい。

参考文献

- 1) 志摩政幸, 根田康弘, 菅原隆志, 伊藤聡史, 地引達弘 Cr-Mo 鋼に被覆された DLC 膜の海水中における耐摩耗性改善, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 第 47 巻, 第 2 号, (2012), 139-146
- 2) Yasuhiro KONDA, Masayuki SHIMA, Takashi SUGAWARA, Satoshi ITO, Tatsuhiko JIBIKI FRETTING WEAR PROPERTIES OF DLC FILM COATED ON STAINLESS STEEL -Properties and improvements in seawater-, 2nd East Asia International Student Symposium on Maritime Sciences 予稿集, (2012), 157-158
- 3) 志摩政幸, 菅原隆志, 根田康弘, 秋田秀樹, 地引達弘 炭素鋼の耐食・耐摩耗性改善に関する基礎研究, 日本マリンエンジニアリング学会誌, (2012), (採択済, 掲載待)
- 4) 王栄光, 中佐啓治郎, 顔旭 SUS304 ステンレス鋼のスパッタエッチングによる円錐状突起物の生成および表面の腐食挙動, 日本金属学会誌, 第 72 巻, 第 2 号, (2008), 117-124
- 5) 川口 雅弘, 青木 才子, 三尾 淳 DLC膜表面上のPFPE化学吸着に及ぼす加熱処理の影響, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第2号, (2007), 54-57

謝辞

本修士学位論文は、東京海洋大学大学院 海洋科学技術研究科 海洋システム工学専攻 機械応用力学研究室において、志摩政幸教授、地引達弘教授のご指導の下、研究を行いまとめたものです。研究に当たり、志摩政幸教授、地引達弘教授をはじめ多くの方々のご指導、ご協力を賜りました。

はじめに、本研究や論文作成を行うにあたって、多くのご指導をくださいました志摩政幸教授に、厚く御礼申し上げます。志摩教授に懇切丁寧にご指導をいただいたおかげで、本研究を完遂することができました。重ねて、御礼申し上げます。

地引達弘教授に、深く感謝申し上げます。地引教授には研究だけでなく、学会での発表にあたっても様々なご助言をいただきました。重ねて、感謝申し上げます。

また、本論文の審査を引き受けてくださった、本学の元田慎一教授に厚く御礼申し上げます。

本研究室の菅原隆志技術職員、大久保ユリ子教務補佐官には、本研究を行うにあたって多くの支援をしていただき、深く感謝申し上げます。

本研究の共同研究者として、試験結果の分析を行ってくださった東京都立産業技術高等専門学校の伊藤聡史助教、潤滑油を提供してくださった日立建機株式会社の秋田秀樹さんに厚く御礼申し上げます。お二方には、貴重なご助言もいただきました。重ねて、御礼申し上げます。

同じ研究室の先輩として、多くのアドバイスをくださった雨澤弘機先輩に厚く御礼申し上げます。

また、研究室の後輩の皆様には様々なご協力をいただき、深く感謝申し上げます。後輩の皆様のおかげで、研究を進めることができただけでなく、学生生活をより良いものとすることができました。

最後に、両親には多くの支援をいただき、また下宿先の叔母には大変お世話になりました。ここに、感謝の意を表します。

平成 25 年 3 月

根田 康弘

付録

- 1) 志摩政幸，根田康弘，菅原隆志，伊藤聡史，地引達弘 Cr-Mo 鋼に被覆された DLC 膜の海水中における耐摩耗性改善，日本マリンエンジニアリング学会誌，第 47 巻，第 2 号，(2012)，139-146
- 2) Yasuhiro KONDA, Masayuki SHIMA, Takashi SUGAWARA, Satoshi ITO, Tatsuhiro JIBIKI FRETTING WEAR PROPERTIES OF DLC FILM COATED ON STAINLESS STEEL -Properties and improvements in seawater-, 2nd East Asia International Student Symposium on Maritime Sciences 予稿集，(2012)，157-158
- 3) 志摩政幸，菅原隆志，根田康弘，秋田秀樹，地引達弘 炭素鋼の耐食・耐摩耗性改善に関する基礎研究，日本マリンエンジニアリング学会誌，(2012)，(採択済，掲載待)

次項に，論文並びに予稿を示す．

Cr-Mo 鋼に被覆された DLC 膜の海水中における耐摩耗性改善*

志 摩 政 幸**

根 田 康 弘***

菅 原 隆 志***

伊 藤 聡 史****

地 引 達 弘**

On Improvement of Wear Resistant Properties of DLC Film Coated on Cr-Mo Steel in Seawater

By Masayuki Shima, Yasuhiro Konda, Takashi Sugawara, Satoshi Ito, Tatsushi Jibiki

The purpose of this study is to improve the wear resistant properties of DLC film coated on Cr-Mo steel used in seawater. DLC films are often used in sliding systems of machinery, but they are easily fractured and detached because of corrosion of the foundation material when these are used in corrosive environments such as in seawater. In this paper, a cathode rust prevention technique is attempted to prevent corrosion of the steel foundation using Zn material which is coated on the edge of the steel foundation. The wear tests show that DLC films coated on the Zn processed steel foundation possess good anti-wear performance in artificial seawater. Based on these tests and surface observations using several microscopes, the experimental results are discussed.

1. 研究の背景と目的

海洋資源の利活用は今後ますます発展してくるものと考えられ、それに伴い資源探査機器・構造物等の性能や信頼性が重要となっている。これらには多くの摩擦部分や微小すべりを伴う接触部分があり、その摩擦・摩耗や腐食に対する技術的課題の解決が急務である。

海洋環境で使用できる摩擦材に必要とされる条件は、耐食性、低摩擦、耐摩耗性がまず挙げられるが、これらを海洋環境の汚染なく満足する摩擦材は、強度・耐久性にやや難がある高分子材料等を除けばほとんどなく、またこの分野の研究自体きわめて少ないのが現状である。これらを踏まえ、本研究は、強度の高い金属に耐食・低摩擦・耐摩耗性を付与するための表面処理技術に関する基礎研究の一環として、高硬度、化学的に安定かつ相手攻撃性の小さい性質をもつ DLC 膜に注目し、海水中における DLC 膜の耐摩耗性の改善を図ることを目的とした。

周知のように、DLC 膜は工業的にも使われている硬質薄膜であるが、海水中で用いようとするとき、次のような考慮あるいは克服すべき点がある。一般に、DLC

膜にはピンホールが存在し、そこから海水が浸入して基材が腐食することにより DLC 膜を破損する可能性、また、たとえピンホールが存在しなくとも摩擦過程で DLC 膜にクラックなどの損傷が発生し、そこから海水が浸入することにより同様な現象が起こる可能性がある。そのため、海水中で用いられる DLC 膜には耐食性の高い下地（基材）を用いるか、あるいは何らかの方法で基材の耐食性を向上させることが必要である。

本研究は、後者の方法の 1 つとして、カソード防食技術を応用して DLC 膜を有する摩擦材の耐食・耐摩耗性を向上させようとする試みを行ったものである。すなわち、基材としてクロムモリブデン鋼を用い、そこに DLC 膜を付与したのち、基材よりイオン化傾向の高い亜鉛（Zn）を被覆してカソード防食を行うことにより、DLC 膜の欠陥を許容した耐食・耐摩耗性のある摩擦材を開発しようとする。

以下、試験片（Zn 被覆の方法等）、海水浸漬試験、耐摩耗性評価試験（往復動およびフレッチング試験）の結果について報告する。

2. 試験片

基材として用いたクロムモリブデン鋼（SCM435）は、しゅう動部材としてしばしば用いられる材料である。SCM435 には耐食性はないため、本来は耐食性に優れた

*原稿受付 平成23年11月16日。

**正会員 東京海洋大学（江東区越中島2-1-6）。

*** 東京海洋大学（同上）。

**** 東京都立産業技術高等専門学校（品川区東大井1-10-40）

基材を用い、そこに DLC 膜を付与して使用すべきであるが、本研究では長時間の試験を要せずにカソード防食の効果を調べるため、あえて耐食性のない本材料を使用した。なお、耐食性をもつステンレス鋼 (SUS304) に付与した DLC 膜も、長期使用に耐える耐食性はないことが報告されており¹⁾、本研究はステンレス鋼などの耐食性材料への DLC 膜の耐食性向上も視野に入れた基礎研究である。

試験片の製作方法は、次の通りである。湿式研磨紙で最大高さ粗さ $Ry=0.3\mu\text{m}$ 以下に仕上げた直径 10 mm の SCM435 丸棒 (硬さ Hv310, 長さ 120 mm) に、スパッタリング法 (アンバランスマグネトロンスパッタリング法) で膜厚約 $2\mu\text{m}$ の DLC 膜を施し、その後、海水浸漬試験用として長さ 10 mm, また耐摩耗性評価試験用として長さ 25 mm に切断した。カソード防食のために付与した亜鉛 (Zn) は、切断された断面の一方に深さ約 0.2 mm の十字溝を付けた後、筆者らが開発した摩擦成膜装置²⁾を利用して図 1 に示す方法で十字溝が埋まる程度に被覆した。すなわち、回転する Zn 丸棒に、試験片端面を所定荷重・回転の下で押し付けた。その摩擦により発生する温度を、放射温度計で摩擦面付近が $110\sim 150^\circ\text{C}$ (Zn が軟化する温度域) となるように Zn 丸棒および試験片の回転数と押付荷重を選んで約 10 分間摩擦した。この処理により、十字溝だけでなく切断面全域に Zn が被覆される。なお、DLC 膜を付与した後に切断面に Zn を付けたのは、DLC 成膜処理における Zn による成膜装置のチャンバー内の汚染を避けるためである。試験片のもう一方の切断面には、市販の防食塗料を塗付して実験に供した。その他の詳細については、以下に試験ごとに示す。

3. 人工海水浸漬試験結果と考察

試験片として、前章で述べたものに加え、DLC 膜が施されていない試験片 (切断面に Zn が付与されている

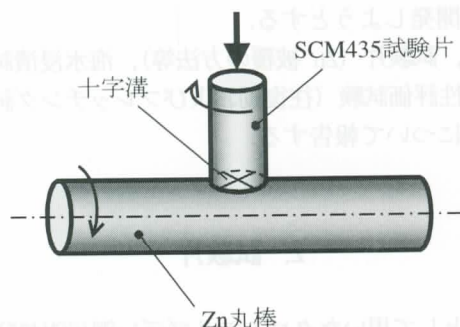


図1 試験片断面への Zn 被覆処理の方法

ものと付与されていないもの) および DLC 膜が施されているもので切断面に Zn が付与されていないものの合計 4 通りの試験片 (表 1) とし、比較試験を行った。また、いずれも切断面の一方には防食塗料を施した。海水としては、海産微細藻類培養用のもの (成分: 表 2) を、純水 10 に 36 g を加えて溶液とした人工海水を用い、アクリル製の箱 (大きさ $45\text{ mm}\times 58\text{ mm}$, 高さ 18 mm) に、箱ごとに試験片 1 個を防食塗料を施した切断面を下にして置き、人工海水を上切断面が完全に浸漬するまで注いだ。なお、浸漬試験に先立ち、試験片はアセトン中で超音波洗浄、温風乾燥を行った。浸漬試験時の雰囲気温度は約 23°C 、相対湿度は約 41%RH である。

目視観察から、何ら処理のなされていない基材 (以下、基材と呼ぶ) には、浸漬 15 分程度でさびが生じ始め、また Zn が施されていない DLC 膜材 (以下、基材+DLC) には 30 分程度経過後に切断面上部を中心にさびの発生が認められる。このように、これら試験片の人工海水腐食は短時間のうちに進行する。一方、Zn を施した基材 (以下、基材+Zn) および Zn を施した DLC

表1 試験片

呼び	DLC 膜	Zn 被覆処理
基材	×	×
基材+Zn	×	○
基材+DLC	○	×
基材+DLC+Zn	○	○

(○は有り, ×は無しを意味する。また、切断面の一方は Zn 被覆, 他方は塗装である。)

表2 人工海水成分

成分	含有量 (mg)
$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9,474
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,326
NaSO_4	3,505
KCl	597
NaHCO_3	171
KBr	85
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	34
SrCl_2	12
NaF	3
LiCl	1
KI	0.07
$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0002
$\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.008
$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.005
$\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0002
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.02
$\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0008
NaCl	20,747
計	35,955.1042

(日本製薬株式会社 資料より)

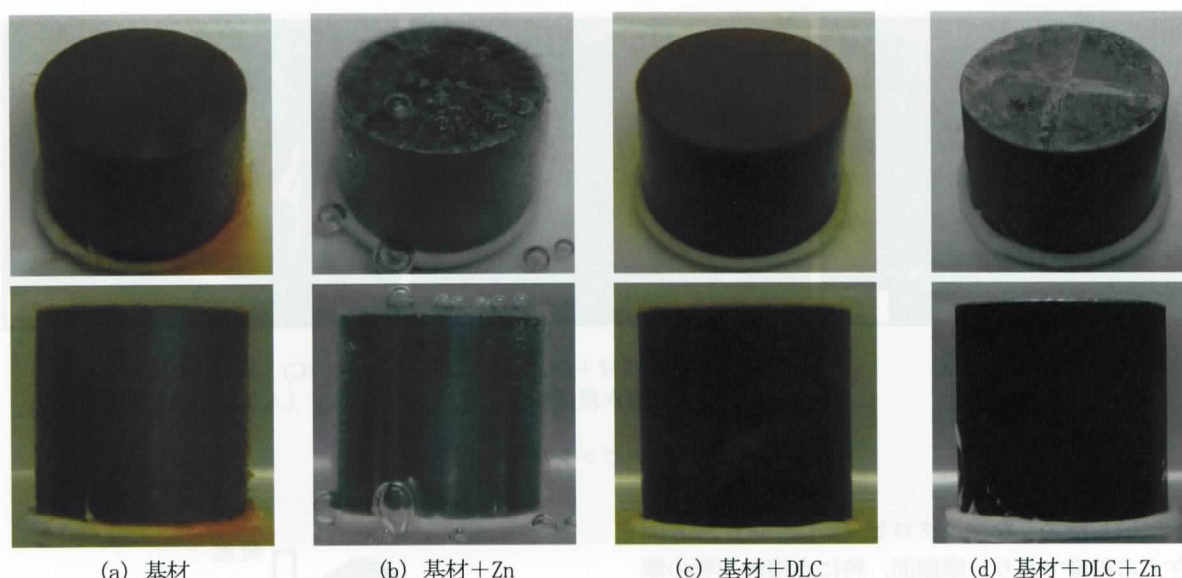


図2 人工海水腐食の様子（浸漬5時間後，人工海水を通して観察）

膜材（以下，基材+DLC+Zn）には，目視できる程の腐食は認められない．浸漬5時間後における状況を，図2に示す．基材にはほぼ全面に茶褐色のさびが生じるのに対し，基材+Znにはさびの発生はほとんどなく気泡が発生している．ただし，後者の人工海水には白っぽい濁りが認められる．基材+DLCでは，上切断面に茶褐色のさびが見られ，また側面にもわずかながらさびが付着している．一方，基材+DLC+Znでは，さびの発生は見られずまた人工海水の濁りもほとんど認められない．予備試験として非電解質液である超純水中でも同様な実験を試みたところ，Zn処理の効果はほとんどなく，さびの発生が認められた．これらの結果を考え合わせると，鋼に比べてイオン化傾向の高いZnの被覆は人工海水中でカソード防食効果をもつ³⁾ことが明らかである．なお，基材+Znで見られた気泡は，カソード防食過程で生じる H_2 の気泡³⁾と考えられる．一方，基材+DLC+Znに気泡がほとんど見られないのは，当該試験片の電位が水素発生電位の近傍かそれ以上である可能性が考えられる．

DLC膜面には，図3に示すように直径数 μm のマイクロピットが存在する．なお，図中断面形状のエッジ部分の突出値は用いたレーザ顕微鏡特有のノイズと考えられる．計測された深さは，膜の厚さ程度であることから，マイクロピットは膜を貫いているものと考えられる．このような微小欠陥部に海水が浸入すると，耐食性のない基材の腐食が試験時間の経過とともに進行し，その結果DLC膜も局所的破壊・剥離を生じる可能性がある．Zn処理が，このような微小欠陥の腐食に対しても効果をもつか否かを見るために，腐食試験前後のマイクロピット（人工海水中で行われた摩耗試験で

用いられた試験片に存在するマイクロピット）の状況を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した．図4にその結果を示す．Zn処理の施された試験片と施されていない試験片では，マイクロピット内部の状況が明らかに異なる．すなわち，後者にはピット内に基材表面の腐食生成物と考えられるミクロンオーダの突起物とその付近から発生したと考えられる微小クラックがみられるのに対し，前者には基材の仕上げ傷に加え，外部からの付着物と考えられる組織が形成されていることがわかる．この付着物と考えられる組織は，人工海水中に溶解出した Zn^{2+} イオンのSCM435基材表面への沈積と考えられる．一方，腐食試験前のマイクロピット内には基材の仕上げ傷が見られる場合が多い．

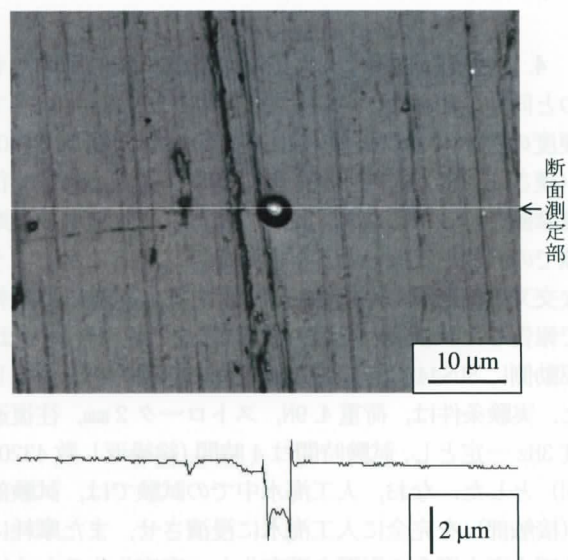


図3 DLC膜に存在するマイクロピット

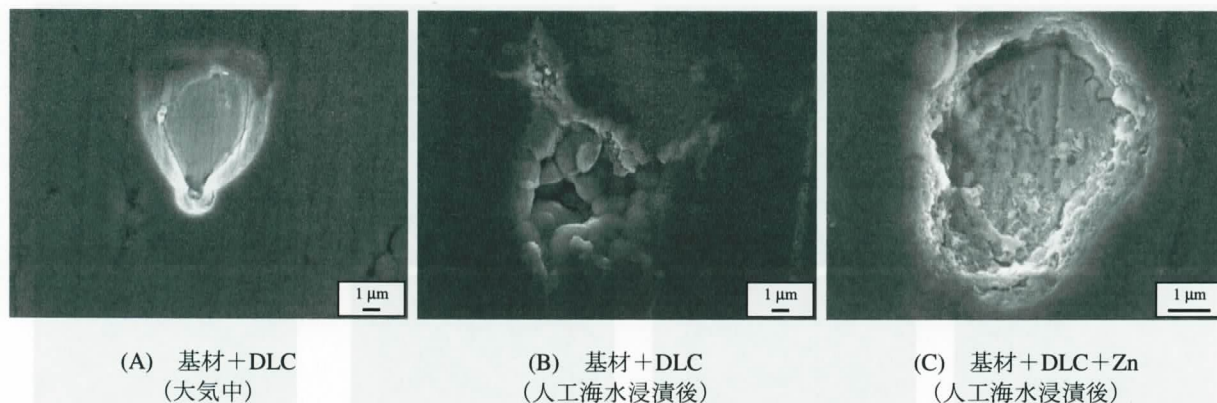


図4 マイクロピットのSEM観察

以上に示したようなマイクロピットは、DLC 膜表面に散在する程度であり、摩擦面、特に点接触形態の摩擦面内にあらかじめ存在する可能性は極めて低い。しかしながら、DLC 膜のような硬質薄膜では、摩擦によりマイクロクラック等の損傷が発生することが多く、たとえ摩擦面内にマイクロピットが存在しなくともこのような微小欠陥部からの海水の侵入により、腐食が進行して DLC 膜が破壊・剥離に至る可能性がある。そのため、上述の Zn 処理によるカソード防食が摩耗にどのような影響を及ぼすかを調べることは、学術的にも、また実用的にも重要である。

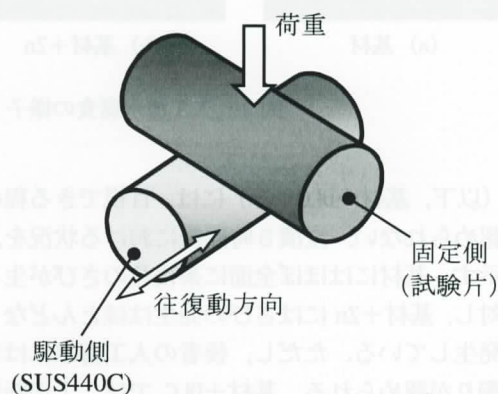


図5 往復動試験の形態

4. 耐摩耗性評価試験結果と考察

人工海水中における DLC 膜の耐摩耗性、特に Zn 処理による防食が耐摩耗性に及ぼす影響を、往復動試験およびフレッチング試験を実施して調べた。その結果を以下に示す。

4.1 往復動試験 人工海水浸漬試験に用いたものと同種の4種類の試験片を、基材の SCM435 に比べて硬度の高いマルテンサイト系ステンレス鋼 SUS440C (硬さ Hv660) を相手材として選び、人工海水中で往復摩擦を行った。なお、比較のために、大気中乾燥摩擦での試験も実施した。試験形態は、図5に示すような交叉円筒形式の点接触往復摩擦とし、試験には既報で報告した試験機⁴⁾を用いた。試験片の組み合わせは、駆動側に SUS440C を、また固定側に試験片をセットした。実験条件は、荷重 4.9N、ストローク 2mm、往復速度 3Hz 一定とし、試験時間は4時間(総繰返し数 43200 回)とした。なお、人工海水中での試験では、試験部(接触部)を完全に人工海水に浸漬させ、また摩耗に及ぼす海水腐食の影響を顕在化かつ安定化するために、2時間浸漬後に試験を開始した。往復動試験の間、摩

擦係数を常時モニターした。

図6に、大気中乾燥摩擦で生じた摩耗痕の様子および摩耗痕深さを示す。なお、摩耗痕の観察にはレーザ顕微鏡を用い、また摩耗痕深さの測定には触針式粗さ計を用いて摩耗痕の中央部付近を測定した。これより、摩耗痕の大きさ(しゅう動方向と直角な方向の長さ)は、DLC 膜を付けることにより約 1/2、また摩耗痕深さ(最大深さ)は約 1/7 になることがわかる。これらの結果は、大気中乾燥摩擦において、SCM435 鋼に施した DLC 膜は著しく耐摩耗性を向上させることを示している。図7に、乾燥摩擦における摩擦係数の挙動を示す。摩擦係数は、基材/SUS440C に対して基材+DLC 膜/SUS440C の方が摩擦初期に低く、摩擦回数の増加に伴って前者に漸近する傾向がみられる。

人工海水中で生じた摩耗痕の様子および摩耗痕深さを、図8に示す。この結果を Zn 処理によるカソード防食効果に注目してみると、まず、基材については Zn 処理を施したもののほうが摩耗痕の大きさおよび摩耗痕深さともにやや小さくなっており、若干の効果が認められる。次に、基材+DLC について Zn 処理の効果をみると、やはり摩耗痕の大きさとその深さは Zn 処理材のほうが小さく、同様な効果があることがわかる。これら

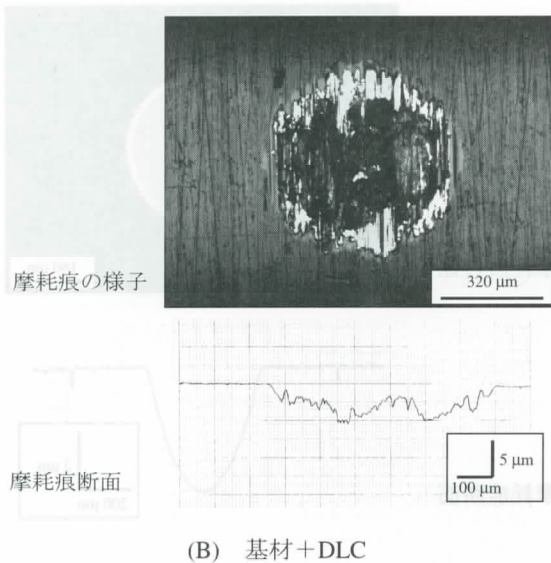
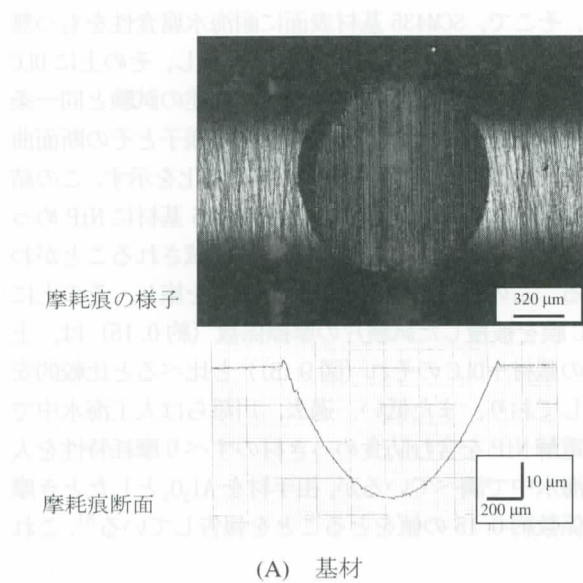


図6 大気中乾燥摩擦で生じた摩耗痕

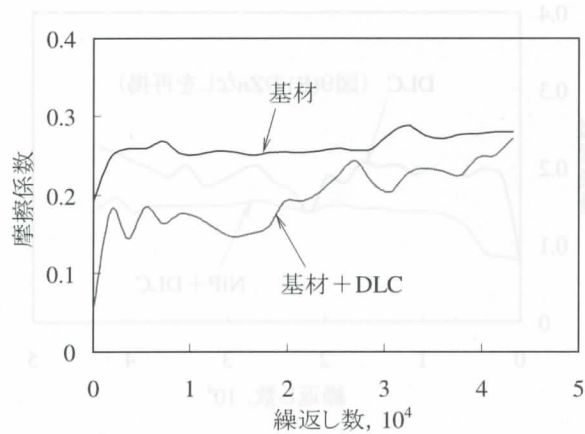
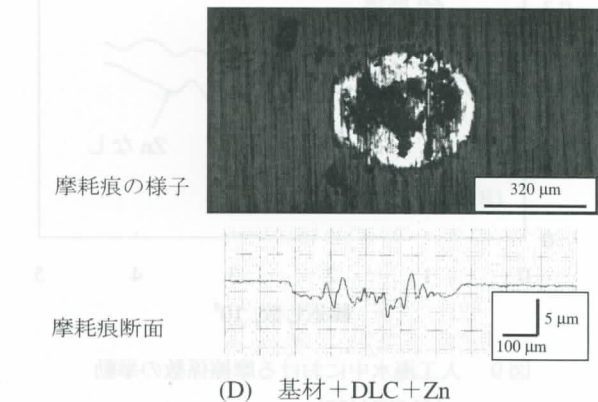
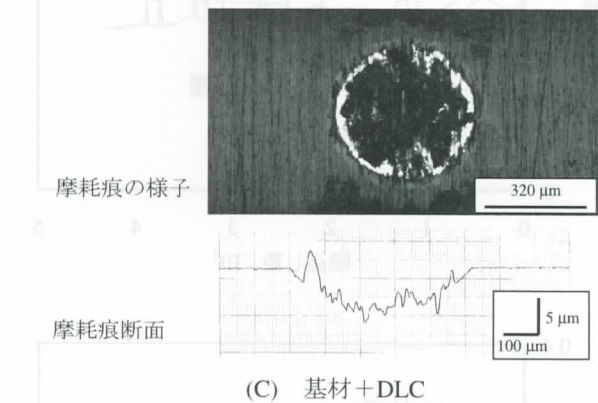
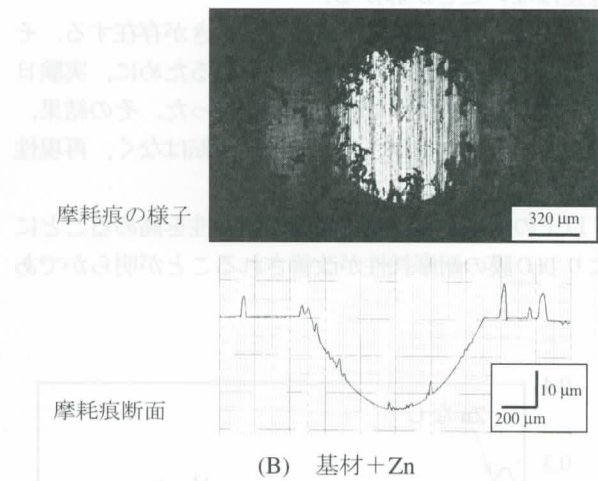
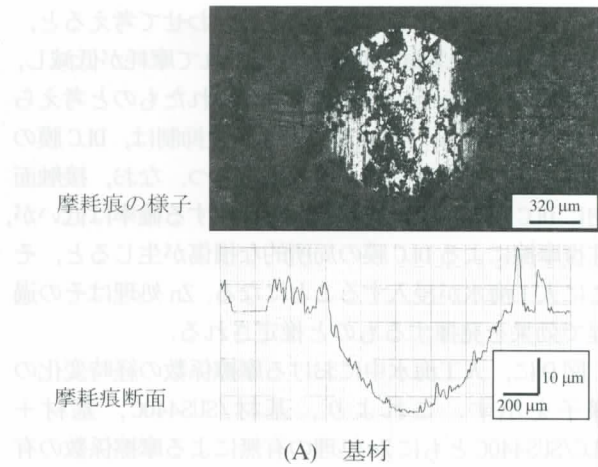
図7 大気中乾燥摩擦での摩擦係数の挙動
(対 SUS440C)

図8 人工海水中で生じた摩耗痕

の結果を前述の腐食試験の結果と合わせて考えると、Zn 処理により基材の腐食が抑止されて摩耗が低減し、DLC 膜の剥離あるいは脱落が抑えられたものと考えられる。すなわち、Zn 処理による腐食抑制は、DLC 膜の剥離あるいは脱落を抑える効果をもつ。なお、接触面内に DLC 膜のマイクロピットが存在する確率は低い、往復摩擦による DLC 膜の局所的な損傷が生じると、そこに人工海水が浸入することになる。Zn 処理はその過程で効果を発揮するものと推定される。

図 9 に、人工海水中における摩擦係数の経時変化の様子を示す。これより、基材/SUS440C、基材+DLC/SUS440C ともに Zn 処理の有無による摩擦係数の有意差はないことがわかる。

一般に、摩耗試験結果にはばらつきが存在する。そこで、上述の実験結果の再現性を見るために、実験日のみ変えて同一条件で再現試験を行った。その結果、摩耗痕の大きさや深さのデータに逆転はなく、再現性があることを確認している。

以上の結果から、基材表面の耐食性を高めることにより DLC 膜の耐摩耗性が改善されることが明らかであ

る。そこで、SCM435 基材表面に耐海水腐食性をもつ無電解 NiP めっき（厚さ約 $14\mu\text{m}$ ）を施し、その上に DLC 膜を被覆した試験片を作製して、前述の試験と同一条件で試験を行った。図 10 に摩耗痕の様子とその断面曲線を、また図 11 に摩擦係数の経時変化を示す。この結果を図 8 の結果と比較すると、SCM435 基材に NiP めっきを施すことにより損傷は著しく軽減されることがわかる。この基材に無電解 NiP めっきを施し、その上に DLC 膜を被覆した試験片の摩擦係数（約 0.15）は、上記の基材+DLC のそれ（図 9 (B)）と比べると比較的安定しており、また低い。過去、川添らは人工海水中で無電解 NiP を含む防食めっき材のすべり摩耗特性を人工海水中で調べているが、相手材を Al_2O_3 としたとき摩擦係数約 0.15 の値をとることを報告している⁵⁾。これ

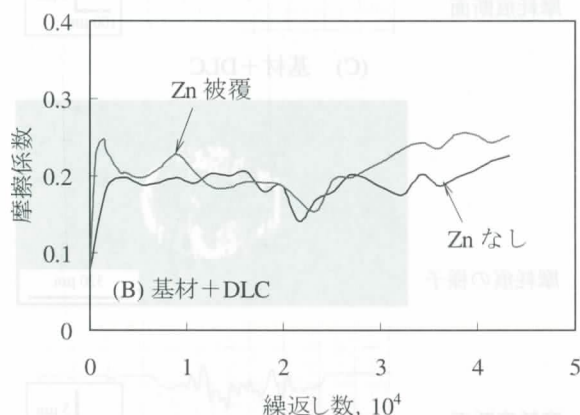
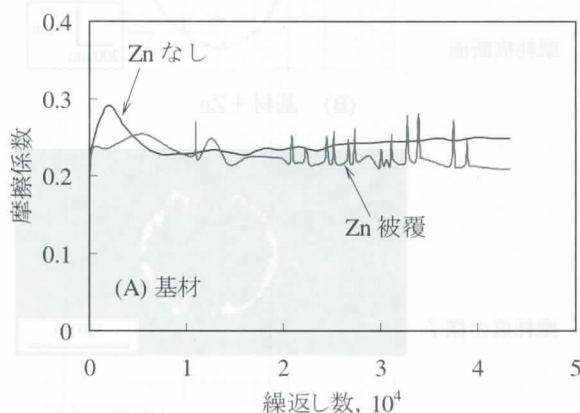


図 9 人工海水中における摩擦係数の挙動
(対 SUS440C)

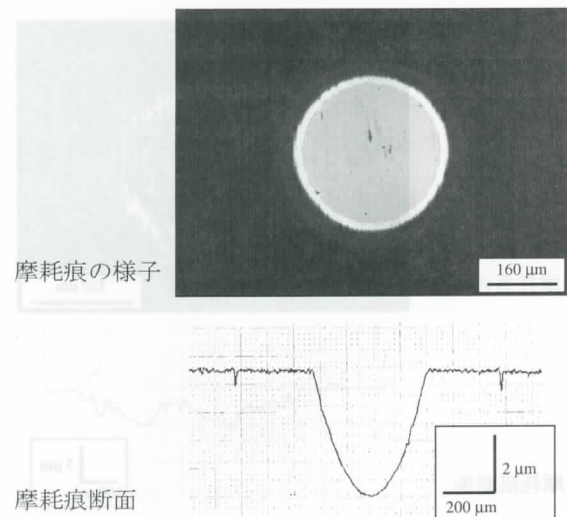


図 10 無電解 NiP 膜上の DLC 膜の人工海水中における耐摩耗性に及ぼす効果

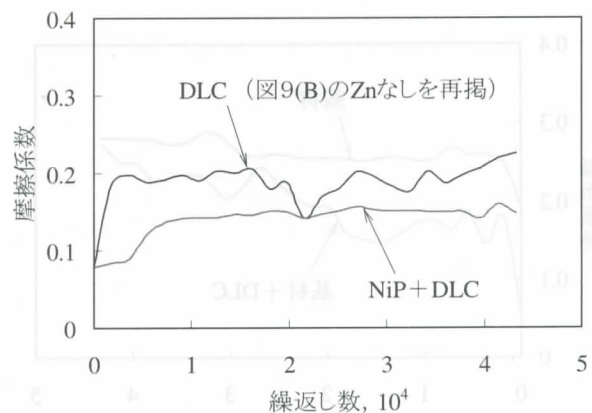


図 11 無電解 NiP 膜上の DLC 膜の人工海水中における摩擦係数

らの結果から、NiP めっき処理が基材の腐食を防ぎ、DLC 膜の密着性を向上させて耐摩耗性を上げる効果をもつとともに、DLC 膜の摩滅後も優れたトライボロジー特性を示すことがわかる。なお、NiP めっき自身も基材に比べれば耐摩耗性に優れていることが推定されるが、本報では言及しない。

4.2 フレッチング試験 人工海水中における DLC 膜の耐摩耗性に、Zn 処理の有無がどのように影響するかをフレッチング試験でも評価した。試験片の組み合わせは、往復動摩擦試験と同様、相手材を SUS440C とする交叉円筒方式、荷重 9.8N、ストローク 100 μm とし、振動数と繰返し数は往復動試験と同様、それぞれ 3 Hz および 43200 回とした。また人工海水は、接触部が完全に埋没する状態となるように供給した。なお、試験機は筆者らがこれまで用いてきたフレッチング試験機⁶⁾とした。

図 12 に摩耗痕の様子を示し、また図 13 に摩擦係数

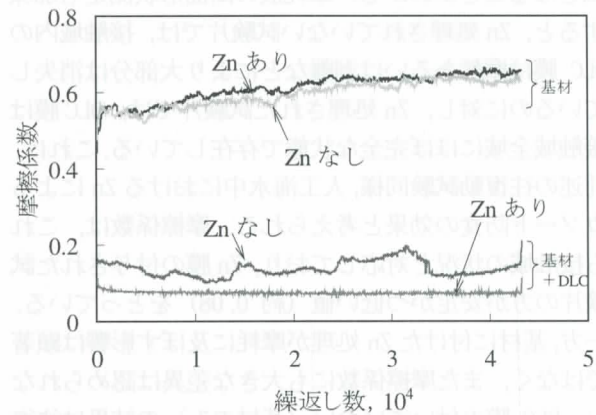


図 13 人工海水中における摩擦係数の挙動 (フレッチング)

の経時変化を示す。図 12 より明らかなように、Zn 処理が DLC 膜の耐フレッチング摩耗性に与える影響は顕著であり、Zn 処理によりフレッチング損傷は極めて軽

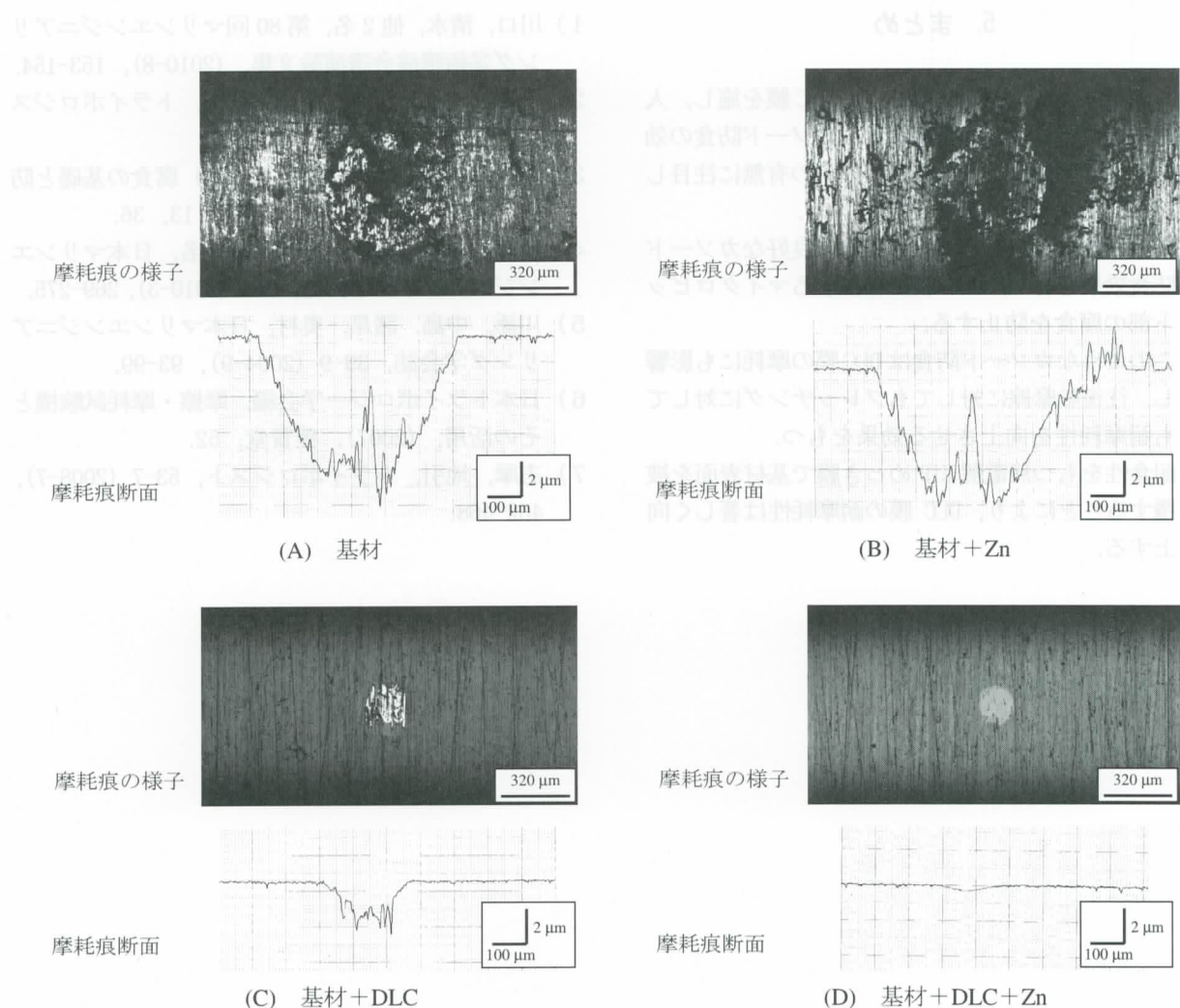


図 12 人工海水中でのフレッチングで生じた摩耗痕

微となることからわかる。摩耗痕の断面形状測定も加味すると、Zn 処理されていない試験片では、接触域内の DLC 膜は摩耗あるいは剥離などにより大部分は消失しているのに対し、Zn 処理された試験片では、DLC 膜は接触域全域にほぼ完全な状態で存在している。これは、前述の往復動試験同様、人工海水中における Zn によるカソード防食の効果と考えられる。摩擦係数は、これら接触域の状況と対応しており、Zn 膜の付与された試験片の方が安定かつ低い値（約 0.08）をとっている。一方、基材に付けた Zn 処理が摩耗に及ぼす影響は顕著ではなく、また摩擦係数にも大きな差異は認められない。DLC 膜の付いていない（基材のみ）の結果は往復動試験の結果とは異なるが、ストロークの小さいフレッチング試験では発生する摩耗粉の接触面間への堆積⁷⁾、あるいは海水中のような腐食性環境では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ などの腐食生成物の接触面間への堆積がフレッチング挙動に大きく関与しているためと考えられる。

5. まとめ

クロムモリブデン鋼 (SCM435) に DLC 膜を施し、人工海水中での耐食性と耐摩耗性を、カソード防食の効果 expecting して摩擦により被覆した Zn の有無に注目して調べた。その結果、次の結論を得た。

- 1) DLC 膜をもつ基材への Zn 処理は、良好なカソード防食効果を有し、DLC 膜に存在するマイクロピット部の腐食を防止する。
- 2) このようなカソード防食は DLC 膜の摩耗にも影響し、往復動摩擦に対してもフレッチングに対しても耐摩耗性を向上させる効果をもつ。
- 3) 耐食性をもつ無電解 NiP めっき膜で基材表面を被覆することにより、DLC 膜の耐摩耗性は著しく向上する。

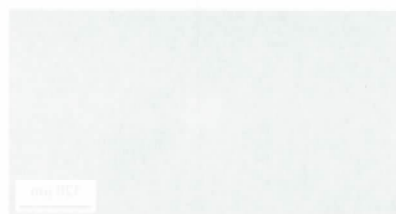
本研究では、フレッチング試験の一部を除き、比較的短時間のうちに DLC 膜が摩滅したが、これは DLC 膜材の相手材として比較的強度の高い SUS440C を用いたためと考えられる。一方、実用しゅう動材、たとえば銅合金などのトライボロジー特性に優れた軟質材を相手材とすることにより、長期間にわたり DLC 膜が機能することが期待される。相手材の影響については、別途報告する予定である。

謝辞

本研究は、平成 23 年度科学研究費助成事業（課題番号 23560156）による研究の一環として行われたものである。評価試験には、平成 23 年度卒業研究学生、悴田竜馬君、黄童林君および西尾洋祐君の協力を得た。記して厚くお礼申し上げる。

参考文献

- 1) 川口、清水、他 2 名、第 80 回マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集、(2010-8)、153-154.
- 2) 志摩、地引、菅原、伊藤、秋田、トライボロジスト、54-5 (2009-5)、343-351.
- 3) 北村、鈴木、防蝕技術（第 2 版）腐食の基礎と防食の実際、(2002)、地人書館、13、36.
- 4) 伊藤、志摩、菅原、地引、他 3 名、日本マリンエンジニアリング学会誌、45-2 (2010-3)、269-275.
- 5) 川添、中島、諸星、奥村、日本マリンエンジニアリング学会誌、39-9 (2004-9)、93-99.
- 6) 日本トライボロジー学会編、摩擦・摩耗試験機とその活用、(2007)、養賢堂、52.
- 7) 志摩、地引、トライボロジスト、53-7 (2008-7)、462-468.



FRETTING WEAR PROPERTIES OF DLC FILM COATED ON STAINLESS STEEL -Properties and improvements in seawater-

Yasuhiro KONDA*, Masayuki SHIMA*, Takashi SUGAWARA*, Satoshi ITO**, Tatsuhiko JIBIKI*

*Tokyo University of Marine Science and Technology,

2-1-6 Etchujima Koto-ku, Tokyo 135-8533, Japan

** Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology,

1-10-40 Higashioi Shinagawa-ku, Tokyo 140-0011, Japan

Keywords: Fretting, DLC film, Stainless steel, Seawater, Mating material, Wear resistant property

1. INTRODUCTION

Diamond-like carbon (DLC) films are generally thin films that possess high hardness, chemical stability and good wear resistance, and are thus applied in various industries. However, serious damage can be caused by small holes in DLC films when they are used in seawater, because the DLC film can be broken down by corrosion of the substrate material caused by the penetration of seawater into the small holes. In this study, stainless steel with a DLC film coated by a physical vapor deposition (PVD) method was used as a specimen for wear tests. Zn metal, which has a higher ionization tendency than steel, was adhered onto the side surface of the specimen. This treatment was performed with the expectation of an improvement of the corrosion resistance characteristics of the DLC film in seawater by a cathode rust protection effect. The specimens were used for fretting wear tests to evaluate the wear resistance properties of the DLC film in artificial seawater.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Specimen

The specimen used for the wear tests was 18Cr-8Ni stainless steel shaft (HV304) with a 2- μ m-thick DLC film coated by PVD. After the coating process, the specimen was cut to a length of 25 mm and Zn was adhered onto one of the end sections. The other end was coated by a protective film of silicone.

A friction stirring method was employed to coat Zn on the end section, as shown in Fig. 1 [1]. The end section of the specimen was pressed onto the surface of a Zn shaft rotated at N_R rpm, and the specimen was then rotated at N rpm for 10 min. Shallow and fine grooves were manufactured on the end section to ensure a successful process. During the process, Zn was adhered not only in the grooves, but also onto the entire surface of the end section.

2.2 Fretting Tests

The fixed specimens used for the tests were 18Cr-8Ni stainless steel with a DLC film (referred to as DLC) and Zn coated on the end section (referred to as DLC+Zn). The

configuration for the fretting tests is a type of point contact constructed by crossed cylinders, as shown in Fig. 2. The mating materials used were 10-mm-diameter round shafts of martensitic stainless steel (HV660) and phosphor bronze (HV230). The load was 9.8 N, stroke 100 μ m, reciprocation speed 3 Hz, and the test time was 20 h (number of rotations = 216000). The contacting surfaces between the specimen and mating material were soaked in seawater. The fretting tests were started after 2 h immersion of the contacting surfaces, taking into consideration the duration of corrosion required. The coefficient of friction was always measured during the tests.

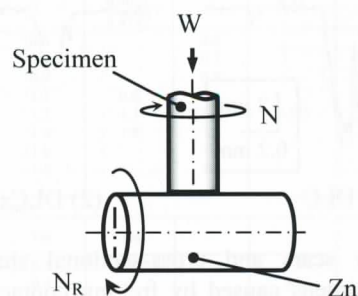


Fig. 1. Method used for Zn coating on the side surface of the specimen.

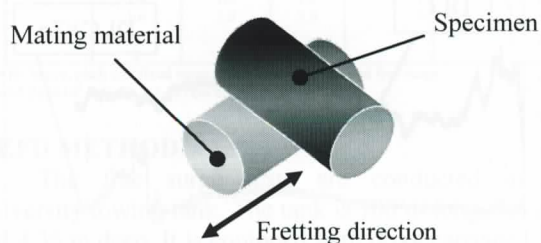


Fig. 2. Configuration for the fretting test.

3. RESULTS

Figure 3 shows the morphology and shape of the specimen wear scars. The size and depth of the wear scars for DLC+Zn was much smaller than those for DLC, which

indicates that the Zn coating plays an important role in reducing fretting damage of the DLC film in seawater.

The coefficients of friction measured are shown in Fig. 4. The coefficient of friction of DLC+Zn is much lower than that of DLC throughout the fretting wear test, and is approximately 0.1, while that of DLC is around 0.25. This confirms that the Zn coating also acts to decrease the coefficient of friction in seawater.

From these experimental results, it is apparent that the Zn coating is very effective for preventing wear of the DLC film in seawater. However, some parts of the DLC film were disrupted after 200000 fretting cycles. One reason is that the mating material used for the tests is of comparatively high hardness, which attacks and damages the DLC film. To confirm this assumption, phosphor bronze, which has relatively low hardness (HV230) and is often used as a friction material, was used as the mating material.

Figure 5 shows fretting wear scars generated in seawater for the specimen in contact with phosphor bronze. Neither the DLC nor DLC+Zn coatings were ruptured through the entire thickness of the film, and the wear depth of the DLC+Zn coating was shallower than that of the DLC coating. Therefore, suitable selection of the mating material results in improved wear resistance of the DLC film.

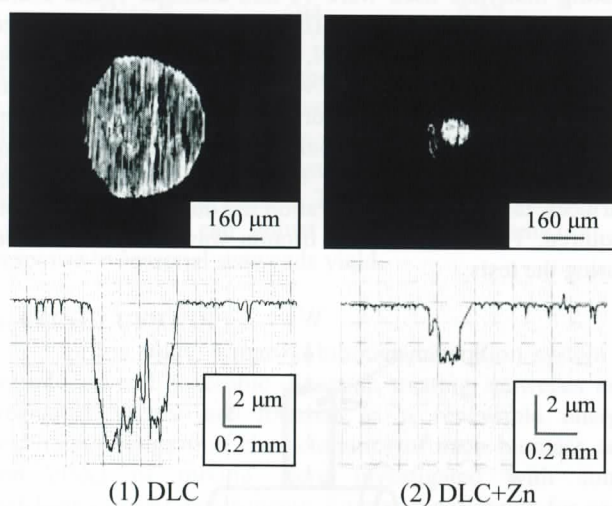


Fig. 3. Wear scars and cross-sectional shapes of the specimens caused by fretting contacted with the martensitic stainless steel.

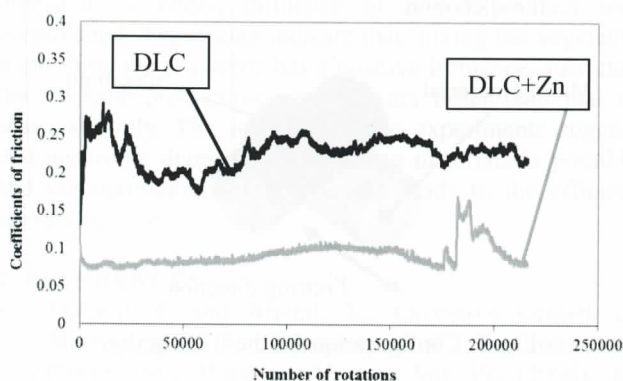


Fig. 4. Coefficients of friction of stainless steel coated with DLC film and martensitic stainless steel mating material.

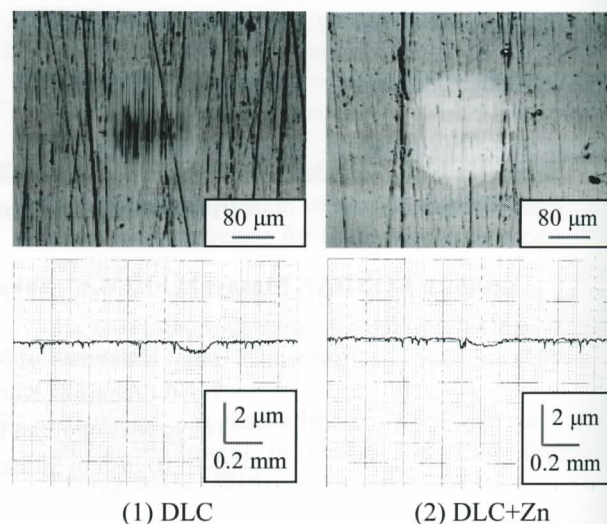


Fig. 5. Wear scars and cross-sectional shapes of the specimens caused by fretting contacted with the phosphor bronze as a mating material.

4. DISCUSSION

It is very important to clarify the reason for the effectiveness of the Zn coating for improving the wear resistance properties of the DLC film in seawater. The following two reasons are identified. Firstly, the ionization tendency of Zn is higher than that of steel; therefore, Zn dissolves as Zn^{2+} in the electrolyte (seawater) solution. Zn may then adhere to the fretted area, thus lubricating it. Another lubrication effect may result from hydrogen gas generation as the result of electric dissolution, and hydrogen gas on the DLC film surface may function as a lubricant. Secondly, Zn exerts a rust protection effect for the steel. The corrosion of steel reduces the adhesion strength of the DLC film. The mechanisms for these processes have yet to be clarified and this will be the subject of future study.

5. CONCLUSIONS

The fretting wear properties of a DLC film coated on stainless steel were investigated in seawater. In addition, the effect of Zn coating of the specimen end surface on the fretting wear was examined. The following conclusions were obtained:

- 1) The DLC film coating improves the fretting wear resistance in seawater over that of the base metal.
- 2) Damage of the DLC film with Zn protection is much milder than that without Zn protection in seawater.
- 3) The wear resistance of the DLC film is dependent on the mating materials.

6. REFERENCE

- [1] Shima, M., Konda, Y., Sugawara, T., Ito, S. and Jibiki, T., On Improvement of Wear Resistant Properties of DLC Film Coated on Cr-Mo Steel in Seawater, J. JIME, Vol. 47, No. 2 (2012) pp. 139-146.

炭素鋼の耐食・耐摩耗性改善に関する基礎研究*

志 摩 政 幸**

菅 原 隆 志***

根 田 康 弘***

秋 田 秀 樹****

地 引 達 弘**

A Basic Study on Improvement of Corrosion and Wear Resistant Properties of Carbon Steel

By Masayuki Shima, Takashi Sugawara, Yasuhiro Konda, Hideki Akita, Tatsuhiko Jibiki

A surface of carbon steel was modified with a rubbing technique to improve the corrosion and wear resistant properties in seawater. With this technique, Si fine particles were embedded into and adhered onto the surface of carbon steel, and then Zn was coated on the modified surface using the friction stir process. The formed surface of carbon steel showed good corrosion and wear resistant properties in seawater.

1. はじめに

近年、海洋資源の利活用が注目されている。そのために使われる機器には、海水と直接接触するしゅう動部が存在するため、海水中で耐久性をもつ摩擦材が必要とされる。

海水中で用いられる摩擦材には、耐食性と耐摩耗性および低摩擦が要求されるが、これらを共に満足する材料はほとんどないのが現状である。テフロン (PTFE) 等の高分子材料は耐食性と低摩擦を有するものの、強度が比較的低いため高面圧下での使用には難がある。一方、ステンレス鋼やチタン合金などは、耐食性と強度の面で優れているが、焼付きを生じ易いため、しゅう動材としての使用にはやはり難がある。

著者らは、このような状況を踏まえ、海水中で使用可能な摩擦材を開発するための基礎研究を、次の3つの観点から行っている。一つは、ほとんどの相手材に対して低摩擦を示す硬質薄膜である DLC 膜を、海水中においても長寿命化する方法の検討であり、その成果の一部は既に報告した¹⁾。二つは、耐食性のあるステンレス鋼等に表面改質により低摩擦・耐摩耗性を付与しようとするものである。三つは、炭素鋼のような工業的に良く用いられる材料に、表面改質を施すことにより耐食性と耐摩耗性および低摩擦を付与しようとするものである。

本研究は、これらのうちの第3の観点からの試みに

関するものである。すなわち、先に著者らが開発した表面改質技術²⁾を用いて、炭素鋼 (S45C) への耐食・耐摩耗性の付与を試みた。以下、表面改質方法の概要、改質された炭素鋼の特徴、その耐食性と耐摩耗性等について述べる。

2. 試験片、改質方法と条件

試験片として、直径10mm、長さ120mmの炭素鋼 (S45C) 丸棒を用いた。その硬さは、焼入れ・焼戻しにより Hv250 程度とし、#1500 湿式研磨により表面粗さを最大高さ $R_z=2\mu\text{m}$ 程度に仕上げた。

改質方法として、耐摩耗性を付与するためにケイ素 (Si) 粉末を摩擦コートし、その上に犠牲防食効果を期待して Zn コートを行った。前者に用いた原理の詳細は既報²⁾に譲るとして、その概略を図1²⁾に示す。ケイ素 (Si) 粉末として #300 メッシュのものをを用い、また Si 粉末の流動性を高めるために平均粒径 $50\mu\text{m}$ のハイス (HSS) 球状粒子を、かさ比で 1:9 の割合で混合した。処理条件を、表1に示す。この処理の後、同一試験機の工具取付部に摩擦ピンとなる Zn ピン (外径10mm、内径6mm、長さ30mm、Hv59) をセットし、Zn ピン円筒端面を丸棒側面に接触させて摩擦した。この時の押付荷重は約 15 N、Zn ピンの回転速度は 2000 rpm とし、その他の処理条件は粉末による処理条件と同じである。なお、前者の粉末を介しての摩擦では高温は発生しないが、後者の Zn ピン摩擦は固体同士の直接接触であるため、100~150℃の高温が発生する。これらの処理の後、表面粗さの改善を目的に円錐状工具を用いて後処理 (潤滑油中でのバニシ仕上) を行った。

*原稿受付 平成24年9月26日。

**正会員 東京海洋大学 (江東区越中島2-1-6)。

*** 東京海洋大学 (同上)。

**** 日立建機株式会社 (茨城県土浦市神立町650)。

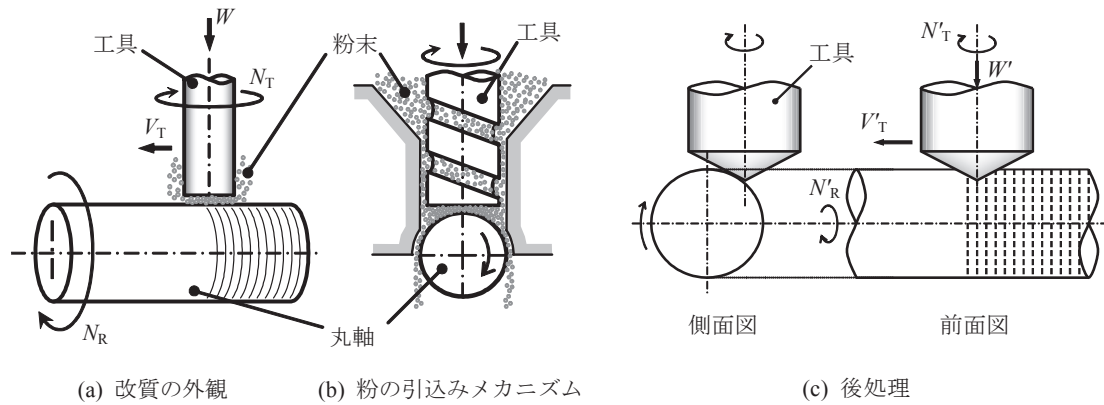


図1 改質方法

表1 処理条件

工具: $\phi 8$ エンドミル (WC 製, 4 枚刃)
荷重 W : 98 N
工具回転数 N_T : 570 rpm
工具送り速度 V_T : 0.1 mm/s
丸軸回転数 N_R : 60 rpm

3. 改質面の特徴

図2に、表面改質処理工程と改質面の様子を示す。ハイス (HSS) 粒子をキャリアとする Si 粉末による処理では、炭素鋼の表面は黒みを帯びたざらつきのある面となっている。この面を Zn ピンで摩擦すると、黒みは点在するものの全体的に白っぽい面となる。引き続き後処理 (バニシ仕上) を行うと、光沢をもつ面が一様に創成される。これらの処理による丸棒の直径増 Δd は、 $53 \mu\text{m}$ 程度である。図3に、後処理後に計測した粗さ曲線の例を示す。最大高さ $R_z = 26 \mu\text{m}$ 程度とな

っており、粉末処理前のそれに比べれば大きな粗さとなる。ただし、後処理により凹凸の凸部は平坦化された形状となっている。

後処理を施した面に対して EDX による元素分析を行った結果を、図4に示す。Fe がリッチな領域は Si もリッチとなっており、これより基材表面に Si 粉末が埋入あるいは凝着していることがわかる。また、その領域の間あるいはその領域の上に Zn が凝着している。改質面の内部 (表層) の状況を調べるために、厚さ約 10

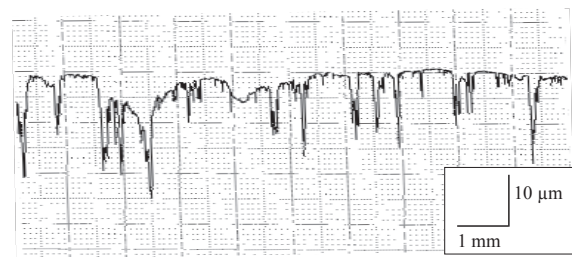


図3 粗さ曲線の一例

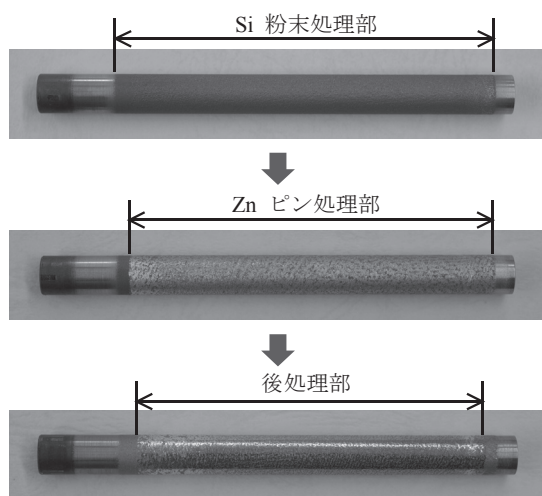


図2 処理工程と改質面の様子

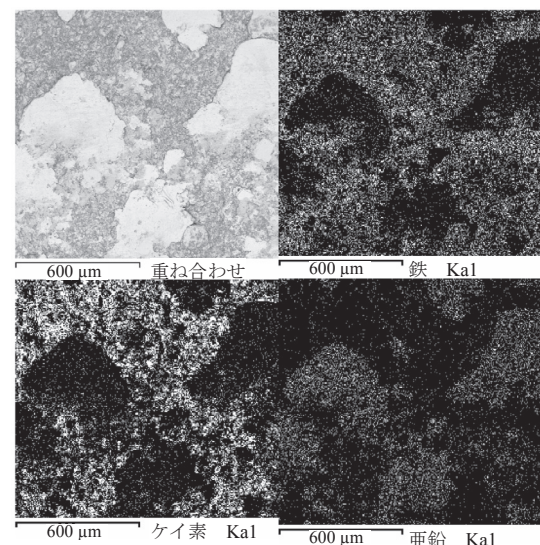


図4 改質面の EDX 分析結果

μm ほどラッピングし、EDX および光学顕微鏡で観察した。ピクリン酸溶液で軽くエッチングしたときの光学顕微鏡観察結果の一例を、図5に示す。薄くエッチングされた基材とSi からなる領域に加え、ほとんどエッチングされないハイス (HSS) 粒子が多数存在することがわかる。また、ラッピングで除去されずに残存しているZnも部分的に認められる。なお、図中に見られる黒色部は、欠陥部 (凹部) である。

図5と同様のラッピングを施した面に対し、マイクロビッカース硬さ試験 (押込荷重 20 gf) を行った。その結果を、図6に示す。Si 粉末が埋入あるいは凝着した基材表面は、未処理のS45Cに比べてはるかに硬化している。また、ハイス粒子の硬さはHv1000を超えている。一方、Zn部はその素材と同程度の硬さを示している。

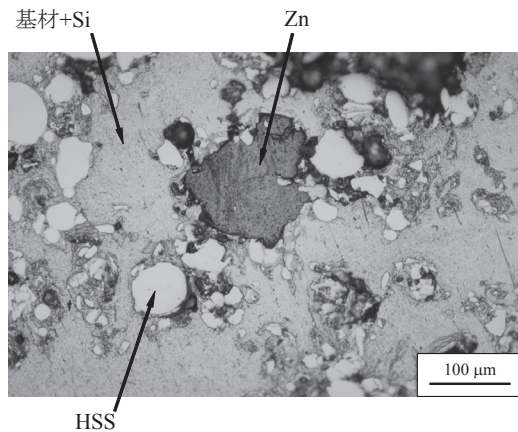


図5 改質面 (約 $10\mu\text{m}$ 研磨面) のエッチング処理後の状況 (光学顕微鏡観察)

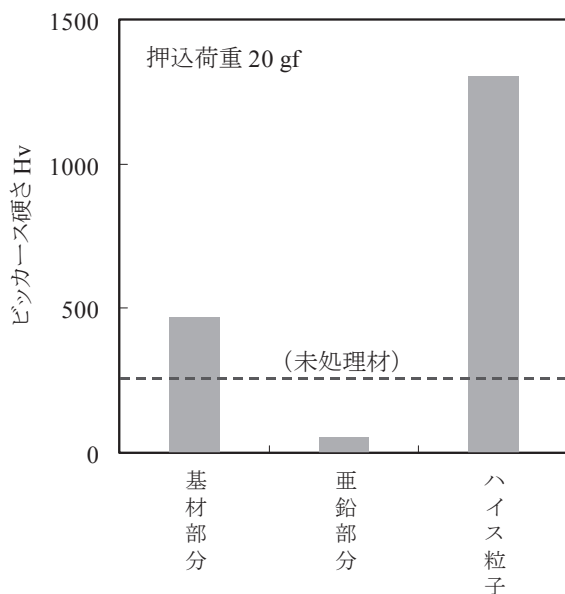
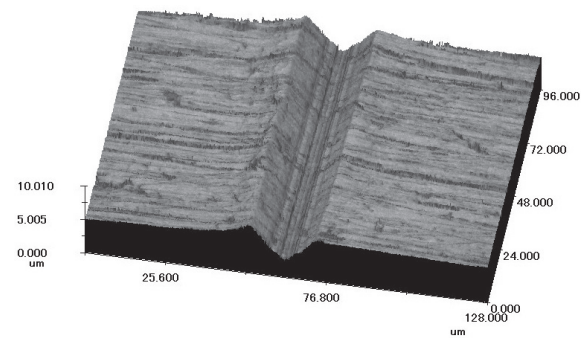


図6 改質処理面 (約 $10\mu\text{m}$ 研磨) の硬さ

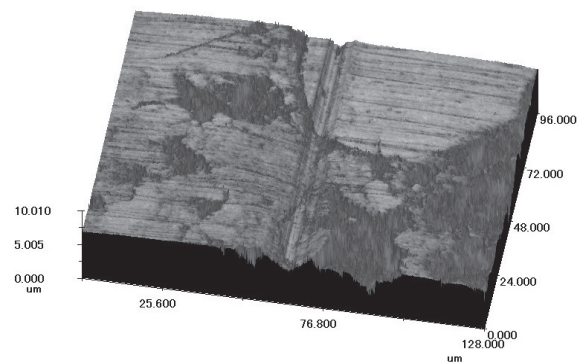
改質により基材表面に埋め込まれ/凝着したSi及びHSSの密着性を調べるために、ダイヤモンド製ヌープ圧子を用いてスクラッチ試験を行った。荷重 1.96 Nを加えた後、ヌープ圧子を圧痕の対角線長手方向にスライドさせ、スクラッチ痕とその付近の状況をレーザ顕微鏡で観察した。その結果を、図7に示す。この結果から、スクラッチ痕周囲にはSiの離脱により生じる微細粉末は存在せず、またHSS粒子の離脱も見られない。また、生じたスクラッチ痕の幅と深さは、硬さ試験の結果からも推定されるように改質材の方が小さく、特にHSS粒子部分のスクラッチ痕は非常に小さい。これらから、本報による改質処理は微細粉末を密着性良く被覆し、かつ表面硬度を上げる方法と言える。

4. 耐食性

試験片の海中における耐食性を、人工海水 (成分は既報¹⁾) に浸漬して調べた。試験片は長さ 10 mmに切断し、両切断面には防食塗料を施した。その後、試験片をアクリル製の箱 (45 mm×58 mm, 高さ 18 mm) に箱ごとに各 1 個入れた後、人工海水を約 16 mmの高さまで注いだ。人工海水の蒸発を抑えるために、アクリル製の箱はすべて密閉容器に保管した。腐食試験は、人工海水の蒸発による減量を考慮して2週間とした。なお、



(a) 未処理材



(b) 改質材

図7 スクラッチ痕の様子

その時の雰囲気温度は約 23℃一定である。比較のために、未処理基材も同様にして腐食試験を行った。

図 8 に、腐食の進行状況を示す。未処理基材では、浸漬後数時間で赤さびが生じ、1 週間程度で防食塗料の施していない側面全体を覆う。これに対して、改質処理の施された試験片では、2 週間経過後も赤さびは生じていない。一方、試験片の周囲には浸漬後数時間で気泡が生じる。この気泡は、Zn が犠牲陽極となってイオン化した際に生じた水素ガスと考えられる。なお、図 8 では、改質処理の施されている試験片の方が腐食が激しいように見えるが、これは浸漬前の表面粗さの違いによるものであり、腐食の結果によるものではない。

浸漬試験後、試験片をアセトン中にて超音波洗浄し、腐食に伴う表面粗さの変化を測定した。図 9 に、表面粗さの変化の様子を腐食試験前の表面粗さと比較した結果（腐食前後の表面粗さの比）を示す。未処理基材の表面粗さは、最大高さ R_z 、算術平均粗さ R_a 、二乗平均平方根粗さ R_q ともに、腐食前のそれらに比べて 3 倍以上になっている。それに対して、改質処理を施した材料ではそれらの比は 1.1~1.3 であり、顕著な防食効果が認められる。

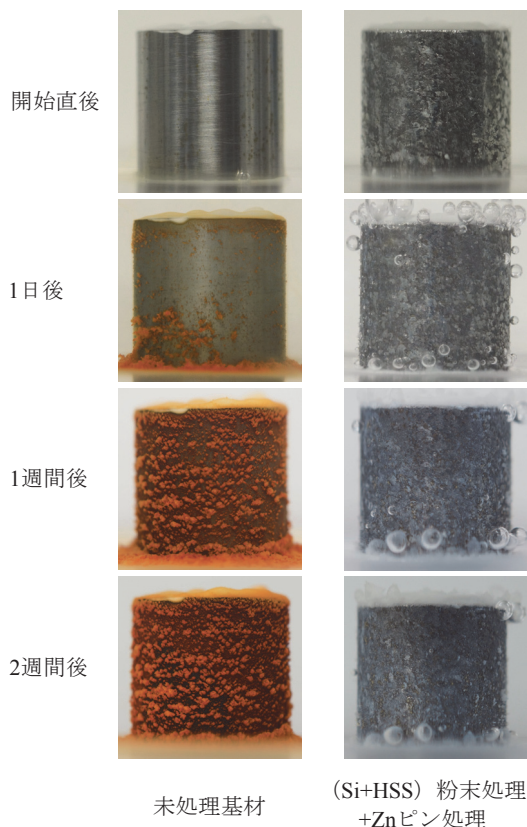


図 8 人工海水腐食の進行状況

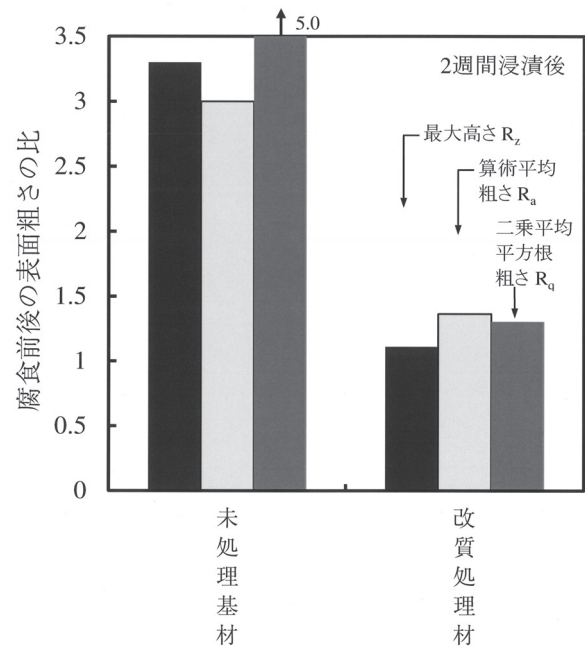


図 9 腐食による表面粗さの変化（腐食前に対する比）

5. 耐摩耗性

表面改質処理による耐摩耗性の改善効果を調べるために、点接触形態の往復動試験¹⁾を実施した。運動形態は、図 10 に示すように、固定側に試験片（耐摩耗性を調べようとする材料）を、駆動側に以下に述べる硬質材料を配置した。摩耗試験は、人工海水に加え、無潤滑および潤滑油中でも実施した。駆動側の硬質材料として、人工海水中では耐食性を考慮してマルテンサイト系ステンレス鋼（SUS440C, Hv660）を、無潤滑および潤滑油中では軸受鋼（SUJ2, Hv760）を用いた。試験条件等を表 2 に示す。なお、全実験を通してストロークは 20 mm、また繰返し数は 21600 回（繰返し速度 1 Hz、6 時間）一定である。

改質処理材の耐摩耗性を検討するために、基準となる材料との比較試験を行った。基準となる材料として、

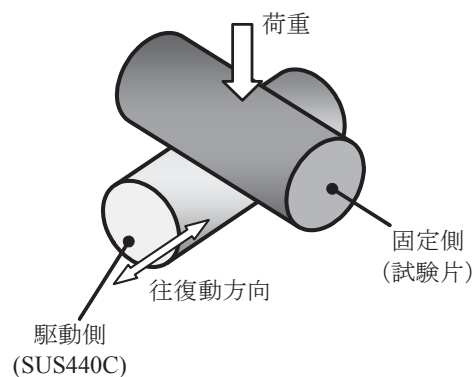


図 10 往復動試験の形態

表2 試験条件等

	固定側試験片	駆動側試験片	荷重
無潤滑中試験	基材	SUJ2	4.9 N
	改質処理材		
	S45C 焼入処理材		
潤滑油中試験	基材	SUJ2	49.0 N
	改質処理材		
	S45C 焼入処理材		
人工海水中試験	基材	SUS440C	4.9 N
	改質処理材		
	SUS304		

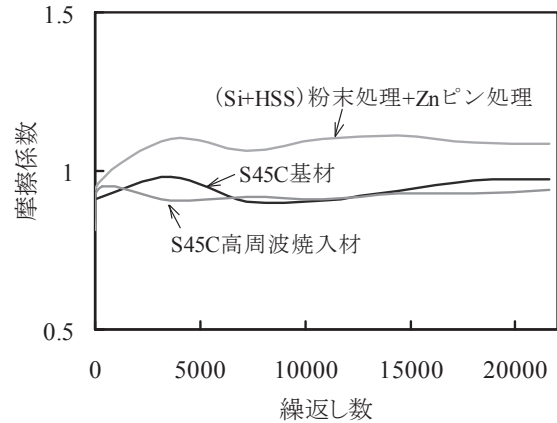
人工海水中での比較試験にはオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) を用い、無潤滑および潤滑油中での比較試験には高周波焼入を行った炭素鋼 (S45C, Hv650~750) を用いた。これらの試験中、摩擦係数を常時モニターした。

図 11 に、摩擦係数の経時変化の様子を示す。同図(a)に示す無潤滑における挙動をみると、S45C 基材の摩擦係数は、基準材料である S45C 焼入れ材とほぼ同程度の 0.9~1.0 であるが、改質処理材は 1.1 前後の値をとる。潤滑油中での結果 (同図(b)) をみると、改質処理材は S45C 焼入れ材とほぼ同様な挙動をとり、S45C 基材より摩擦初期に若干小さい値をとるが、摩擦の繰返しにより約 0.11 前後の低い値となる。一方、人工海水中では、同図(c)に示すように、改質処理の摩擦係数は、摩擦初期には 0.3 以下であるが、摩擦の繰返しにより漸増し、次第に S45C 基材のそれに近づく。なお、人工海水における実験の基準材料である SUS304 の摩擦係数は、不安定かつはるかに高い摩擦係数をとる。

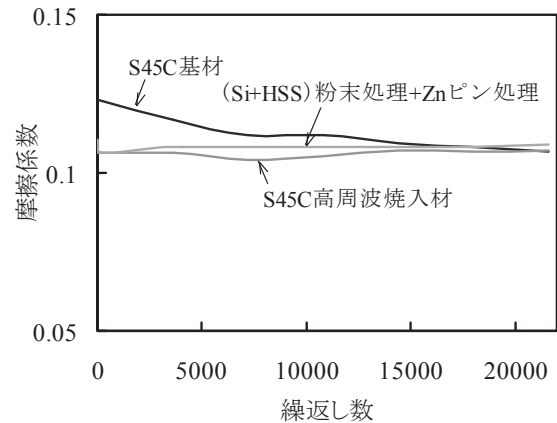
改質処理材の耐摩耗性を、基準となる材料の摩耗と比較することにより行った。各試験片の摩耗体積 V は、図 12 に例示するように、レーザ顕微鏡により摩耗痕を観察して摩耗痕の長径 $2a$ と短径 $2b$ を求め、また表面粗さ計により摩耗痕最大深さ h を求めて、摩耗痕の形状を 2 次曲面と仮定して算出した次式、

$$V = 0.5 \pi a b h$$

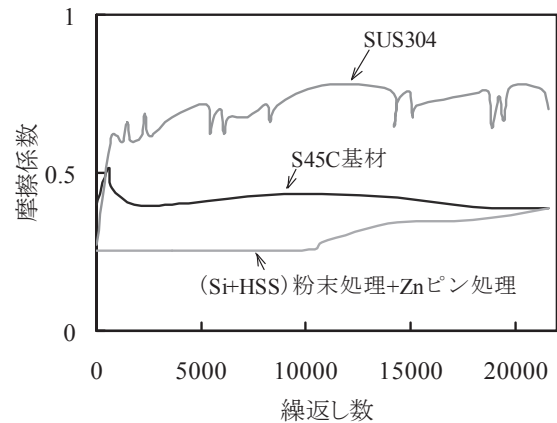
を用いて求めた。その結果を、単位荷重、単位すべり距離当たりの摩耗体積と定義されている比摩耗量に換算して、対象とする材料の比摩耗量を基準材料の比摩耗量で除した値 (以下、摩耗体積比という) で整理した。図 13 に、各環境中での摩耗体積比を示す。この結果から、S45C 基材では、雰囲気条件によらず摩耗体積比は 1 より大きく、基準となる材料より耐摩耗性が劣ることがわかる。これに対して、改質処理材では摩耗体積比はいずれも 1 より小さく、無潤滑と潤滑油中で



(a) 大気中無潤滑



(b) 潤滑油中



(c) 人工海水中

図 11 摩擦係数の挙動

は焼入硬化された基準となる S45C より改質処理材の方が耐摩耗性に優れている。なお、潤滑油中での基材の摩耗体積比は突出した値となっているが、次の理由が考えられる。予備試験の結果から、潤滑油中での摩耗体積を求めるには、無潤滑や人工海水中で用いた荷重よりも大きな荷重での実験が必要であり、前述の 49 N を用いた。点接触形態の下で 49 N を負荷すると、処理を施していない基材表面はこの時の高面圧に耐えられず、激しい摩耗を生じたものと考えられる。また、

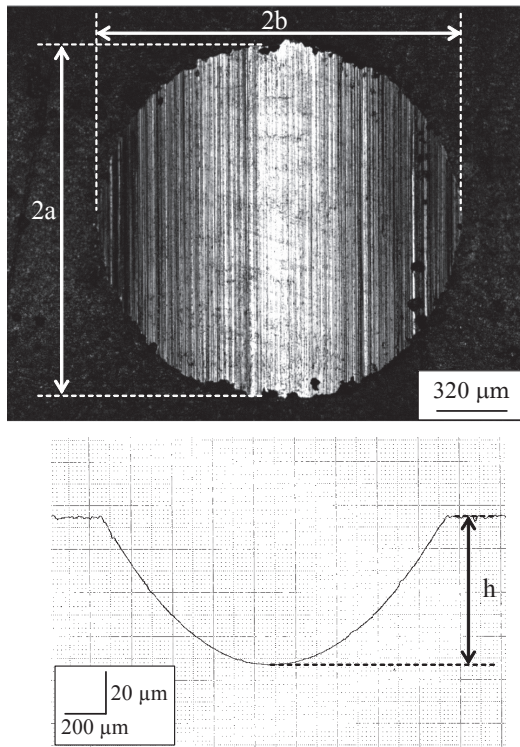


図12 摩耗痕と断面形状の例
(基材の人工海水中における結果)

図13は、改質処理材は人工海水中では代表的耐食鋼である SUS304 よりはるかに耐摩耗性が優れていることを示している。ここで、無潤滑における基準材料 (S45C 焼入材) の比摩耗量は $6.4 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{mm})$ 、潤滑

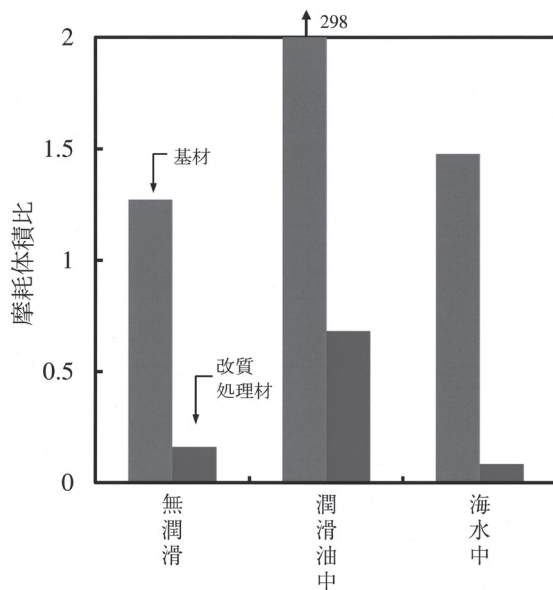


図13 摩耗体積比 (基準材料の比摩耗量に対する比)
無潤滑: S45C 焼入材の比摩耗量に対する比
潤滑油中: 同上, 油圧作動油中
海水中: SUS304 の比摩耗量に対する比

油中における基準材料のそれは $5.9 \times 10^{-12} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{mm})$, 人工海水中における基準材料 (SUS304) のそれは $1.2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{mm})$ である。

摩擦面においては、相手材の摩耗も重要である。本研究では、相手材に生じる摩耗痕は長だ円形状となるが、表面粗さ計によりしゅう動方向に直角に断面形状を測定して摩耗痕深さを求めた結果、いずれの条件でも摩耗痕深さは非常に小さいことがわかった。これは、相手材に調べようとする材料よりも硬くかつ耐摩耗性のある材料 (SUJ2, SUS440C) を配したこと、および相手材を 20 mm のストロークで往復動する側に配したためと考えられる。むしろ、精密天秤で重量減を求めることも困難である。

6. 考察

炭素鋼 (S45C) に、Si とハイス粒子からなる混合粉末による処理、およびその上に Zn ピン摩擦処理を行うことにより、人工海水中における耐食性と耐摩耗性が向上することがわかった。ここでは、その機構を中心に考察する。

6.1 耐食性について 改質処理が施された表面には、図4、5に示したように Zn が凝着している。周知のように、電解溶液中にイオン化傾向の異なる異種金属が存在するとき、イオン化傾向の高い金属 (本研究では Zn) は陽イオンとなって溶出し、もう一方の金属 (同、炭素鋼) の溶出を防止する³⁾。Zn は船体等の腐食防止にしばしば用いられる材料であるが、炭素鋼表面に存在する Zn も同様な作用をすることにより、炭素鋼表面の腐食を防止するものと考えられる。このような犠牲防食作用は、Zn が一様に被覆されていないくとも、すなわち Zn の存在しない領域 (以下暴露域という) に対しても一定の作用をもつものと考えられるが、暴露域の大きさと腐食性により Zn の溶出速度が異なるものと考えられる。この点を確認するために、Cr と HSS の混合粉末処理面に Zn コートを施した材料でも腐食試験を行ったが、この場合には、水素ガスと考えられる気泡の発生が Si と HSS の混合粉末処理面への Zn コート面より激しく、1週間ほどを過ぎると試験片側面の数か所に赤さびが生じはじめ、その後はそこを中心に赤さびが全面に拡大した。この事実は、Zn コートを施す表面の腐食性も重要な因子であり、Si が埋入/凝着した炭素鋼表面の方が Zn コート面としては適している。なお、Cr と Si で Zn コートの効果に及ぼす影響が異なる理由については、現時点では不明であり、今後の課題である。

本研究では人工海水を用いて腐食試験を行ったが、

人工海水は実海水に近い成分をもっていることから、実海水中においても Zn コートによる同様な防食効果が期待される。また、電解溶液ではない超純水などは別として、清水（水道水等）中でも Zn コートによる防食効果があることを確認している。図 8 および 9 に示したように、Zn コートされた試験片では赤さびは生じないものの、浸漬試験後の表面粗さはわずかに増加する。これは、Zn コート領域の腐食によるものと考えられる。

6.2 耐摩耗性について 図 13 に示したように、改質処理を施すことにより S45C 鋼の耐摩耗性は著しく向上する。これは基材の表面/表層に硬いハイス粒子が埋め込まれていること、またそれを支える基材+Si 部の硬さも高くなっていることが挙げられる。Si 粉末やハイス粒子が基材と十分な強度をもって密着していないと耐摩耗効果は期待できないが、粉末改質処理後に行った Zn ピンによる摩擦処理過程で、激しいせん断とそれに伴う温度上昇により密着性が向上したものと考えられる。なお、このような摩擦処理は、摩擦を受ける材料（本研究では S45C）が摩擦ピン（同じく Zn ピン）に比べて十分に高い硬さをもつ場合にのみ可能である。この摩擦処理材と摩擦ピンとの硬さの比がどの程度であればこのような処理が可能となるかは、さらにデータを積み上げて検討する必要があるが、本研究でのその比は 4 程度である。

Zn コートは、無潤滑では摩擦低減作用はなく、むしろ未処理基材よりも高い摩擦係数を示すが、人工海水中では未処理材よりも低い摩擦係数となり、摩擦低減作用がある。これは、人工海水中において Zn が徐々に溶けることにより生じる摩擦低減効果と考えられる。

本研究では、比較的短時間での摩耗の加速試験を行ったが、改質効果は海水腐食により Zn 膜が消失してし

まうと耐食性および摩擦低減効果はなくなるものと推測される。なお、耐摩耗性に対する効果は、Si と HSS 混合粉末層の寿命にも左右される。そのため、長年に渡る改質効果を保持するためには、さらに検討が必要である。例えば、犠牲陽極となる Zn を長時間の使用に耐える大きな塊の状態で摩擦材に固定し、また積極的なカソード防止対策を併用するなどの対策が必要となる。

7. まとめ

炭素鋼（S45C）に、Si とハイス粒子からなる混合粉末による処理、その上に Zn ピンによる摩擦コートを行った試験片の耐食性と耐摩耗性を調べた。その結果、以下のことがわかった。

- 1) 改質処理された S45C は、人工海水に対して耐食性をもつ。
- 2) 改質処理された S45C は、人工海水中において顕著な耐摩耗性を示す。また、無潤滑および油潤滑中においても高周波焼入材よりも高い耐摩耗性を示す。

謝 辞

本研究は、科学研究費助成事業（課題番号 23560156）による研究の一環として行われたものである。

参考文献

- 1) 志摩, 根田, 菅原, 伊藤, 地引, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 47-2 (2012-3), 139-146.
- 2) 志摩, 秋田, トライボロジスト 56-10, (2011-10), 591-596.
- 3) 北村, 鈴木, 防蝕技術（第 2 版）腐食の基礎と防食の実際（2002）, 地人書館, 13, 36.